



IFW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q79878

Tomoya SASAKI

Appln. No.: 10/796,083

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 2686

Examiner: Not yet assigned

Filed: March 10, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING A RESIST  
PATTERN USING THE SAME


**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
for Mark Boland  
Registration No. 32,197  
Reg. No. 47,125

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-067010

Date: JUN 15 2004



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

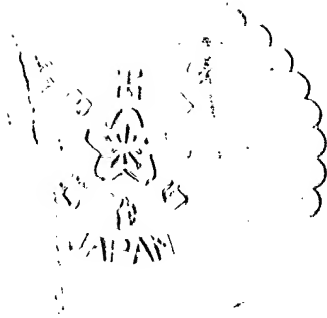
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 6 7 0 1 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J . P 2 0 0 3 - 0 6 7 0 1 0 ]

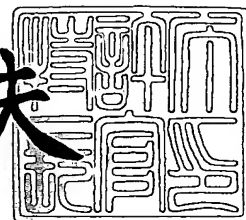
出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    3 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P041975

【提出日】 平成15年 3月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐々木 知也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

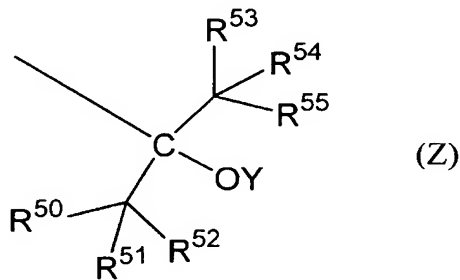
【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (Z) で示される基を少なくとも 2 つ有する繰り返し単位と、下記一般式 (I I) から式 (V I) で示される繰り返し単位のうち少なくとも 1 つとを含有する、酸によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び、

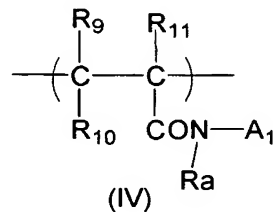
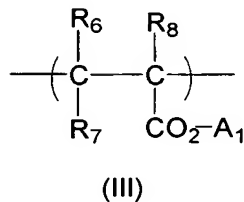
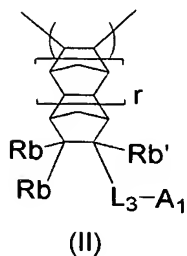
(B) 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (Z) 中、  
 複数の  $R^{50} \sim R^{55}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、 $R^{50} \sim R^{55}$  のうち少なくとも 1 つはフッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。  
 複数の Y は各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

【化 2】



一般式 (I I) 中、  
 $Rb$ 、 $Rb'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表す。

$L_3$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$A_1$ は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

$r$  は、0 又は1を表す。

一般式 (III) 中、

$R_6 \sim R_8$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_6 \sim R_8$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

$A_1$ は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

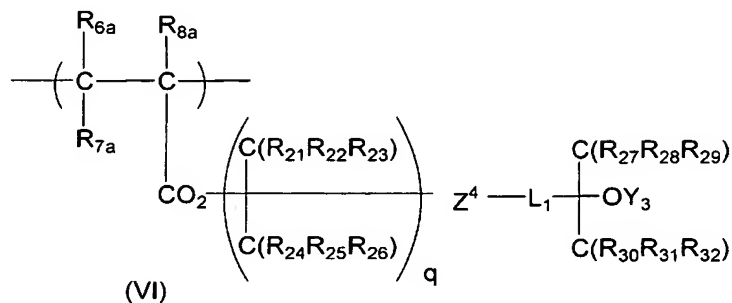
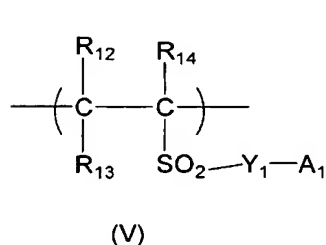
一般式 (IV) 中、

$R_9 \sim R_{11}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_9 \sim R_{11}$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

$R_a$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

$A_1$ は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

### 【化3】



一般式 (V) 中、

$R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

$Y_1$ は、単結合、 $-O-$ 又は $-N(R_a)-$ を表す。 $R_a$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

$A_1$ は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

一般式 (VI) 中、

$R_{6a} \sim R_{8a}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少

なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_{6a} \sim R_{8a}$  の内の少なくとも 1 つは水素原子ではない。

$R_{21} \sim R_{26}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{21} \sim R_{26}$  の内の少なくとも 1 つはフッ素原子である。

$R_{27} \sim R_{32}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{27} \sim R_{32}$  の内の少なくとも 1 つはフッ素原子である。

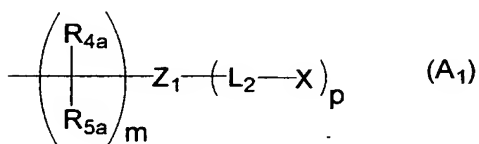
$Z_4$  は、フェニレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタン残基又はノルボルナン残基を表す。

$Y_3$  は、水素原子又は有機基を表す。

$L_1$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$q$  は、0 または 1 を表す。

#### 【化 4】



一般式 (A<sub>1</sub>) 中、

$R_{4a}$ 、 $R_{5a}$  は、各々独立に、アルキル基を表す。

$Z_1$  は、 $p + 1$  価の脂環式炭化水素基を表す。

$L_2$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$X$  は、水酸基、シアノ基、アルコキシ基又はアルキル基を表す。但し、 $X$  の少なくとも 1 つはアルキル基ではない。

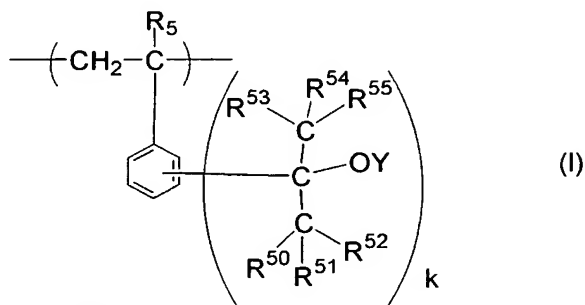
$L_2$  及び  $X$  が複数ある場合は、同じでも異なってもよい。

$m$  は、0 又は 1 を表す。

$p$  は、1 ～ 4 の整数を表す。

【請求項 2】 (A) 一般式 (Z) で示される基を少なくとも 2 つ有する繰り返し単位が、下記一般式 (I) で示される繰り返し単位であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 5】



一般式 (I) 中、

R<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

複数の R<sup>50</sup>～R<sup>55</sup>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、R<sup>50</sup>～R<sup>55</sup>のうち少なくとも1つはフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

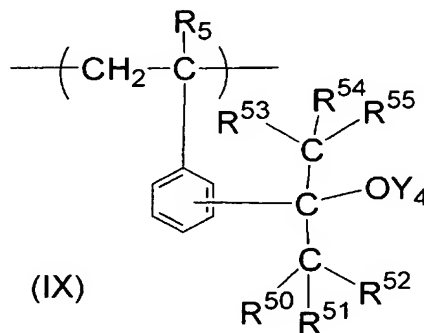
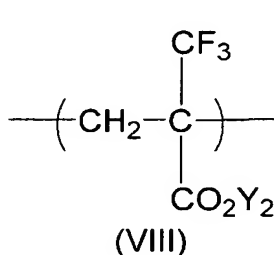
複数の Yは各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

kは、2 ≤ k ≤ 5の整数を表す。

【請求項 3】 式 (II)～式 (V) の A<sub>1</sub>における Xの少なくとも1つとして水酸基を有する基であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 樹脂 (A) が、さらに下記式 (VII) または式 (IX) で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 6】



一般式 (VII) 中、

Y<sub>2</sub>は水素原子又は有機基を示す。

一般式 (IX) 中、

R<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>のうち少なくとも1つはフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

Y<sub>4</sub>は水素原子又は有機基を表す。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

##### 【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以

下のパターンを形成する為にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光（157nm）の使用が検討されている。

#### 【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。

KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物（光酸発生剤）を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

#### 【0005】

また、ArFエキシマレーザー光（193nm）露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

#### 【0006】

F<sub>2</sub>エキシマレーザー光（157nm）に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子（パーフルオロ構造）を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1（Proc. SPIE. Vol. 3678. 13頁（1999））にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献2（Proc. SPIE. Vol. 3999. 330頁（2000））、非特許文献3（同357頁（2000））、非特許文献4（同365頁（2000））、特許文献1（WO-00/17712号）に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

#### 【0007】

##### 【非特許文献1】

国際光工学会紀要（Proc. SPIE.） Vol. 3678. 13頁.（1999）

##### 【非特許文献2】

国際光工学会紀要（Proc. SPIE.） Vol. 3999. 330頁.（2000）

##### 【非特許文献3】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3999. 357頁. (2000)

【非特許文献 4】

国際光工学会紀要 (Proc.SPIE.) Vol.3999. 365頁. (2000)

【特許文献 1】

WO-00/17712号パンフレット

【0008】

しかしながら、これらのレジストは、157nmにおける透明性や、感度、解像力等の諸性能を満足するものではなかった。また、これらのレジストは塗布均一性、塗布均一性、及びドライエッチング耐性が悪いという問題を有していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光（157nm）の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、塗布均一性、耐ドライエッチング性、ラインエッジラフネス及び現像性能に優れたポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

【0011】

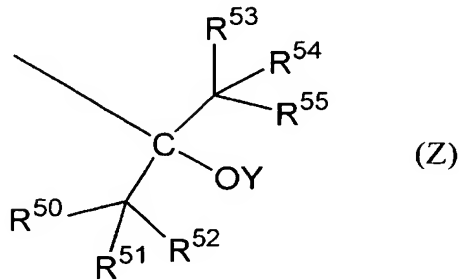
(1)

(A) 下記一般式 (Z) で示される基を少なくとも2つ有する繰り返し単位と、下記一般式 (I I) から式 (V I) で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つとを含有する、酸によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、及び

(B) 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物、

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 7】

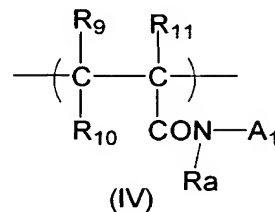
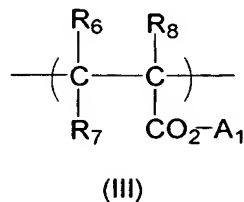
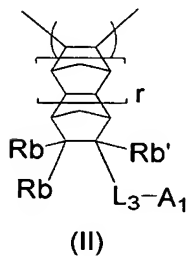


一般式 (Z) 中、

複数の  $R^{50} \sim R^{55}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、 $R^{50} \sim R^{55}$  のうち少なくとも 1 つはフッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

複数の Y は各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

【化 8】



一般式 (I I) 中、

$Rb$ 、 $Rb'$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表す。

$L_3$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$A_1$  は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

$r$  は、0 又は 1 を表す。

一般式 (I I I) 中、

$R_6 \sim R_8$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_6 \sim R_8$  の内の少なくとも 1 つは水素原子ではない。

$A_1$  は、下記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

一般式 (I V) 中、

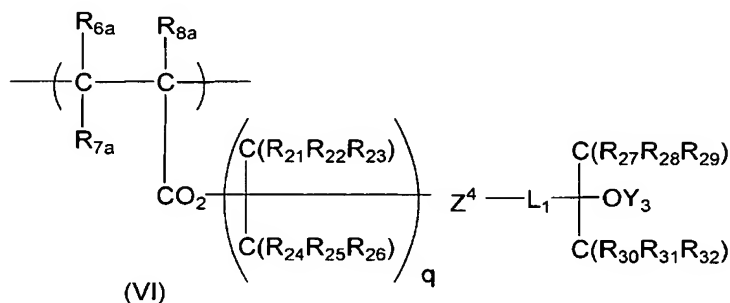
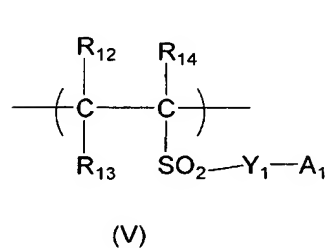


R<sub>9</sub>~R<sub>11</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、R<sub>9</sub>~R<sub>11</sub>の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

R<sub>a</sub>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A<sub>1</sub>は、下記一般式 (A<sub>1</sub>) で表される部分構造を表す。

【化9】



一般式 (V) 中、

R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Y<sub>1</sub>は、単結合、-O-又は-N(R<sub>a</sub>)-を表す。R<sub>a</sub>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A<sub>1</sub>は、下記一般式 (A<sub>1</sub>) で表される部分構造を表す。

一般式 (VI) 中、

R<sub>6a</sub>~R<sub>8a</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、R<sub>6a</sub>~R<sub>8a</sub>の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

R<sub>21</sub>~R<sub>26</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R<sub>21</sub>~R<sub>26</sub>の内の少なくとも1つはフッ素原子である。

R<sub>27</sub>~R<sub>32</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R<sub>27</sub>~R<sub>32</sub>の内の少なくとも1つはフッ素原子である。

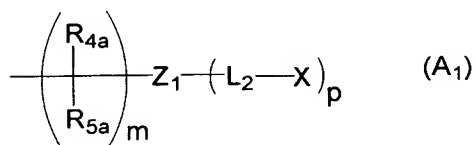
Z<sub>4</sub>は、フェニレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタン残基又はノルボルナン残基を表す。

Y<sub>3</sub>は、水素原子又は有機基を表す。

$L_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$q$ は、0または1を表す。

### 【化10】



一般式 ( $A_1$ ) 中、

$R_{4a}$ 、 $R_{5a}$ は、各々独立に、アルキル基を表す。

$Z_1$ は、 $p+1$  価の脂環式炭化水素基を表す。

$L_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$X$ は、水酸基、シアノ基、アルコキシ基又はアルキル基を表す。但し、 $X$ の少なくとも1つはアルキル基ではない。

$L_2$ 及び $X$ が複数ある場合は、同じでも異なってもよい。

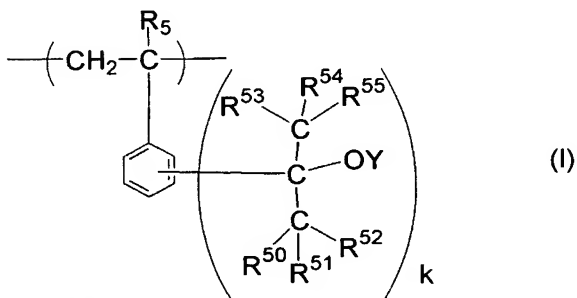
$m$ は、0又は1を表す。

$p$ は、1～4の整数を表す。

(2)

(A) 一般式 (Z) で示される基を少なくとも2つ有する繰り返し単位が、下記一般式 (I) で示される繰り返し単位であることを特徴とする、(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

### 【化11】



一般式 (I) 中、

$R_5$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

複数の $R^{50} \sim R^{55}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。

す。ただし、 $R^{50} \sim R^{55}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

複数のYは各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

kは、 $2 \leq k \leq 5$ の整数を表す。

(3)

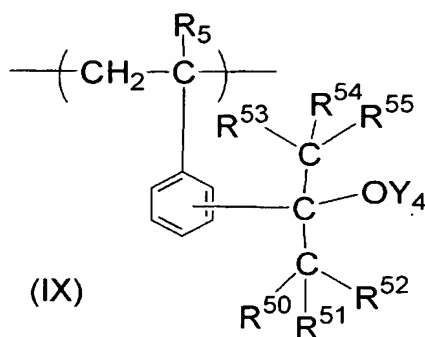
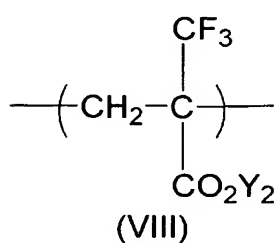
式(I I)～式(V)の $A_1$ におけるXの少なくとも1つとして水酸基を有する基であることを特徴とする、(1)または(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

(4)

樹脂(A)が、さらに下記式(V I I I)または式(I X)で示される繰り返し単位のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化12】



【0013】

一般式(V I I I)中、

$\text{Y}_2$ は水素原子又は有機基を示す。

一般式(I X)中、

$\text{R}_5$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

$\text{R}^{50} \sim \text{R}^{55}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^{50} \sim \text{R}^{55}$ のうち少なくとも1つはフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

$\text{Y}_4$ は水素原子又は有機基を示す。

## 【0014】

(4) 式(I I)～式(V)における $A_1$ 中の $Z_1$ がアダマンチル基またはノルボルナン残基であることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 式(I)における $k$ が2であることを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(6) 式(I I)における $R_{b'}$ 、式(I I I)における $R_g$ または式(I V)における $R_{11}$ が、トリフルオロメチル基であることを特徴とする、(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(7) さらに、(X)非ポリマー型溶解抑制剤を含有することを特徴とする、(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(8) 前記(B)成分が、(B 1)活性光線または放射線の作用により有機スルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする、前記(1)～(7)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(9) 前記(B 1)成分として、活性光線または放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線または放射線の作用によりフッ素原子を含有しない有機スルホン酸を発生する化合物をそれぞれ1種以上含有することを特徴とする、前記(8)記載のポジ型レジスト組成物。

(10) 前記(B)成分として、さらに、(B 2)活性光線または放射線の作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする、前記(8)または(9)記載のポジ型レジスト組成物。

(11) さらに、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする、前記(1)～(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

(12) さらに、(D)界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)～(11)にポジ型レジスト組成物。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物に使用する化合物について詳細に説明する。

[1] 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂 (A)

本発明において、樹脂 (A) は、上記式 (Z) で表される基を有する繰り返し単位と、上記式 (I I) から式 (V I) で示される繰り返し単位を少なくとも 1 つずつ含有する。また、樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する基を有する樹脂であり、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基 (例えば、水酸基、カルボキシル基) を生じる基 (酸分解性基) を有するが、式 (Z) で示される基を有する繰り返し単位以外にも樹脂 (A) を構成するいかなる繰り返し単位に酸分解性基を有していてもよい。

樹脂 A において、上記式 (Z) で表される基を有する繰り返し単位が、上記一般式 (I) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

樹脂 A は、さらに上記式 (V I I I) 及び式 (I X) で示される繰り返し単位の少なくとも一つを含有することが好ましい。

#### 【0016】

一般式 (Z) および (I) 中、

$R_5$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

複数の  $R^{50} \sim R^{55}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、 $R^{50} \sim R^{55}$  のうち少なくとも 1 つはフッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

複数の Y は各々独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基は酸分解性の有機基 (酸分解性基) であっても良いし、非酸分解性の有機基であっても良い。

k は、 $2 \leq k \leq 5$  の整数を表す。

#### 【0017】

$R_5$  及び  $R^{50} \sim R^{55}$  のアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状アルキル基を挙げることができ、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、好ましくはフッ素原子である。

k は 2 または 3 であることが好ましく、特に 2 であるのが好ましい。

## 【0018】

Yの酸分解性基としては、酸の作用により分解し、水酸基、カルボキシル基等の親水性基が形成され、アルカリ現像液に対する溶解度が增大するものであれば限定されないが、例えば、 $-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 、 $-C(R_{14a})(R_{15a})(OR_{16a})$ 、 $-COO-C(R_{11a})(R_{12a})(R_{13a})$ 等が挙げられる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

$R_{14a}$ 及び $R_{15a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

尚、 $R_{11a}$ 、 $R_{12a}$ 、 $R_{13a}$ の内の2つ、 $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ の内の2つは、各々、結合して環を形成してもよい。

## 【0019】

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{14a}$ 、 $R_{15a}$ 、 $R_{16a}$ のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{11a} \sim R_{13a}$ 、 $R_{16a}$ のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げるができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

## 【0020】

R<sub>11a</sub>~R<sub>13a</sub>、R<sub>16a</sub>のアリール基としては、炭素数6~10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

R<sub>11a</sub>~R<sub>13a</sub>、R<sub>16a</sub>のアラルキル基としては、炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R<sub>11a</sub>~R<sub>13a</sub>、R<sub>16a</sub>のアルケニル基としては、炭素数2~8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R<sub>11a</sub>~R<sub>13a</sub>、R<sub>14a</sub>、R<sub>15a</sub>、R<sub>16a</sub>が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

#### 【0021】

酸分解性基の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルカルボニル基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

#### 【0022】

非酸分解性の有機基とは、酸の作用により分解することのない有機基であり、例えば、酸の作用により分解することのない、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミド基、シアノ基等を挙げることができる。アルキル基は、炭素数1~10個の直鎖状、分岐状、環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル

基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等を挙げることができる。アリール基は、炭素数 6 ～ 14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等を挙げることができる。アラルキル基は、炭素数 6 ～ 12 個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基に於けるアルコキシ基は、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基等を挙げることができる。Z a のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基は、水酸基等の置換基を有していてもよい。

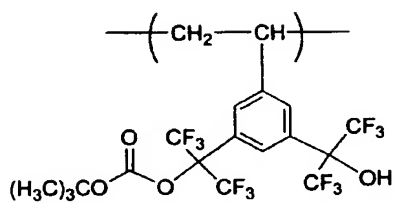
#### 【0023】

以下に、一般式 (Z) で表される基を含む繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

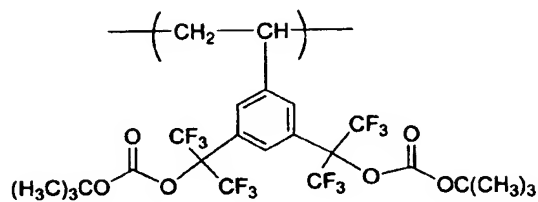
#### 【0024】



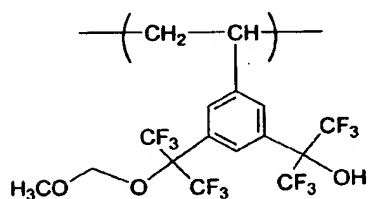
## 【化13】



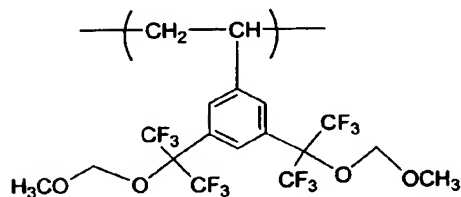
(II)-2



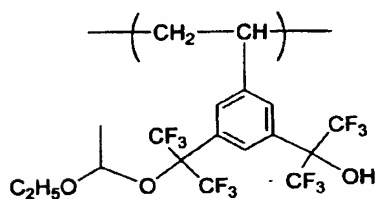
(II)-3



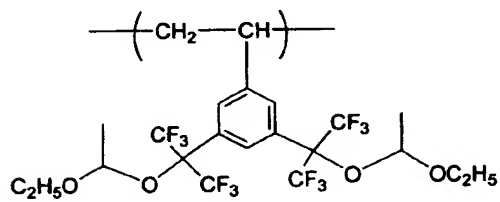
(II)-6



(II)-7



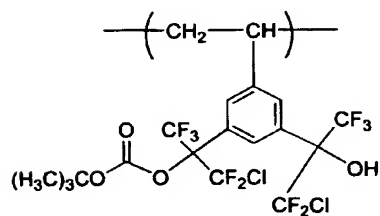
(II)-8



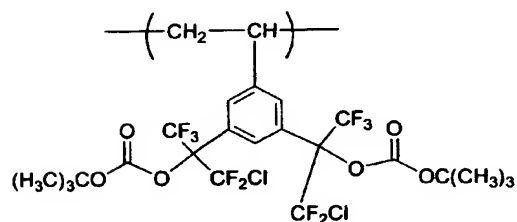
(II)-9

## 【0025】

## 【化14】



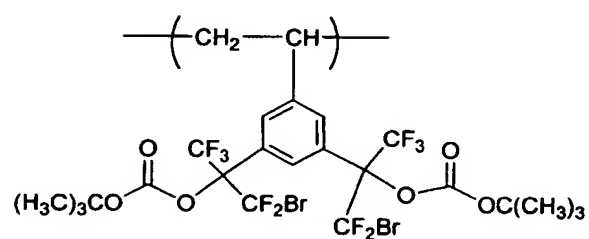
(II)-18



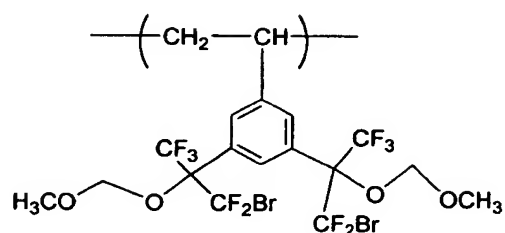
(II)-19

## 【0026】

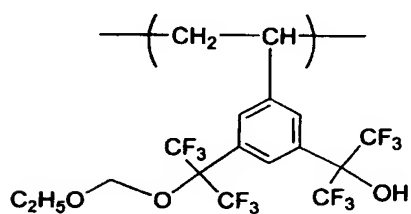
## 【化 15】



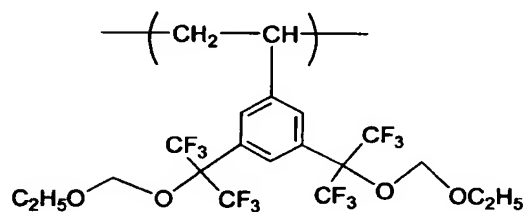
(II)-23



(II)-24



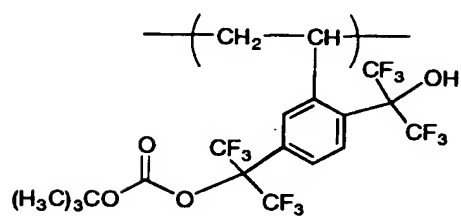
(II)-28



(II)-29

## 【0027】

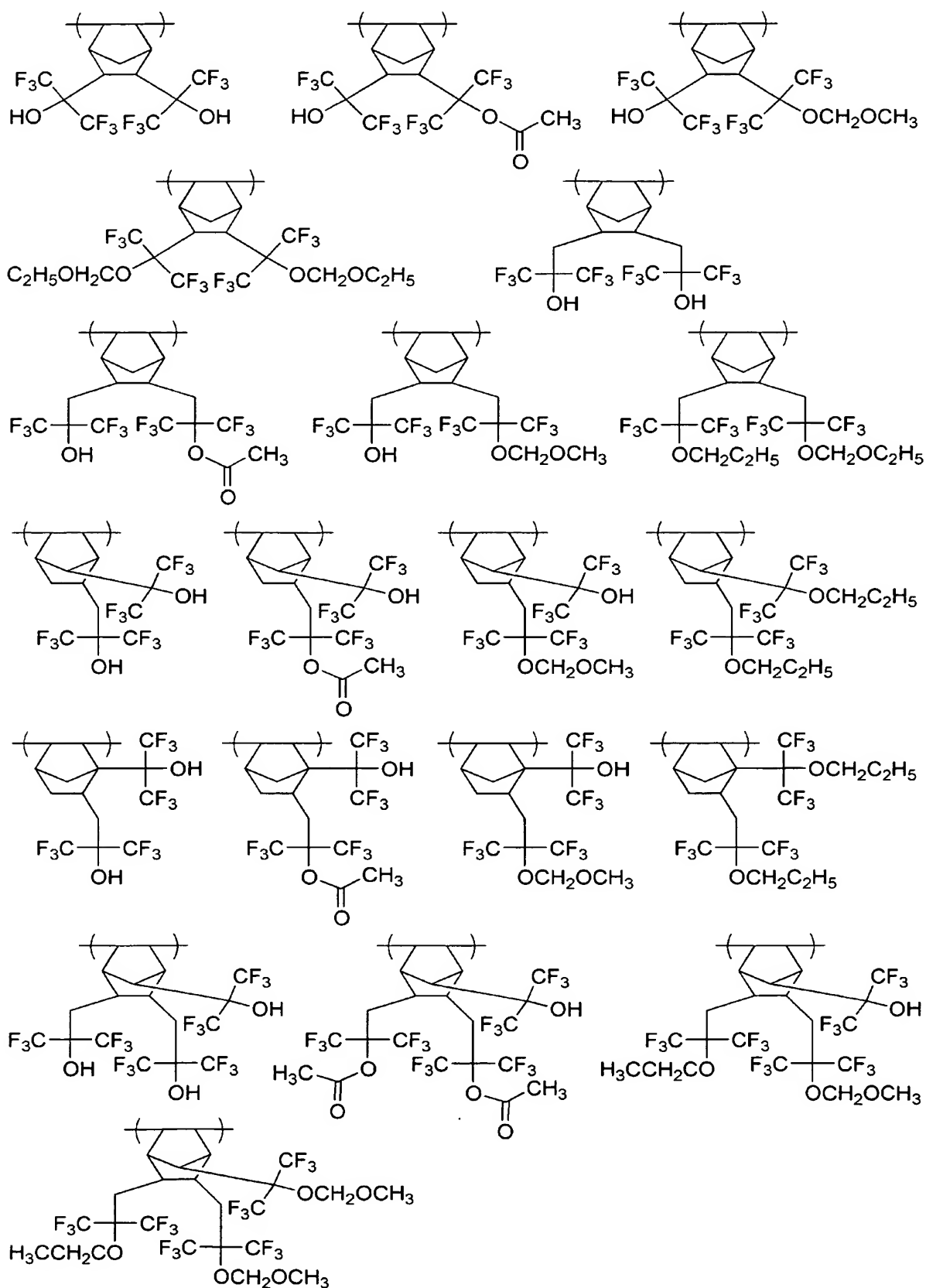
## 【化 16】



(II)-32

## 【0028】





## 【0030】

一般式 (I I) 中、Rbは、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表す。L<sub>3</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。A<sub>1</sub>は、上記一般式 (A<sub>1</sub>) で表される部分構造を表す。kは、0又は1を表す。

## 【0031】

Rbのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子を挙げることができる。

Rbの有機基としては、例えば、炭素数10までの、直鎖または分岐または環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、総炭素数11までのアルコキシカルボニル基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。これら置換基は、上記有機基中の任意の炭素に結合していてもよい。

Rbの好ましい例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロエチル基、メトキシ基、メチル基、エチル基等が挙げられる。

## 【0032】

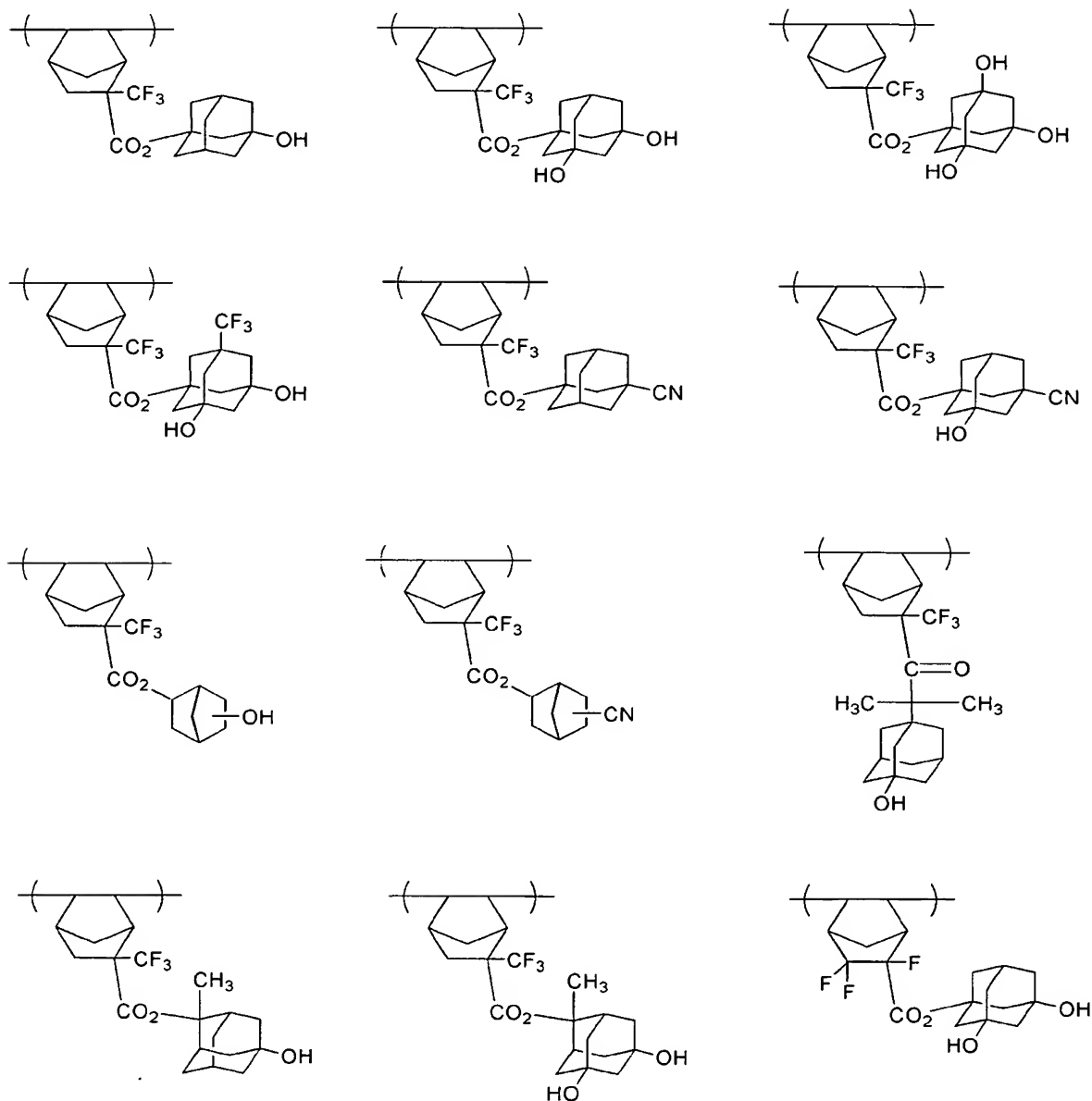
L<sub>3</sub>の2価の連結基としては、例えば、カルボニルオキシ基、カルボニル基、カルボニルアミノ基 (アミド基) 等を挙げることができる。

## 【0033】

以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0034】

## 【化19】



## 【0035】

一般式 (I I I) 中、

$\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。 $\text{A}_1$ は、上記一般式 ( $\text{A}_1$ ) で表される部分構造を表す。

## 【0036】

$\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基は

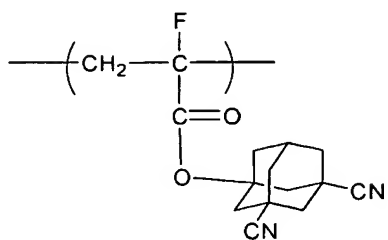
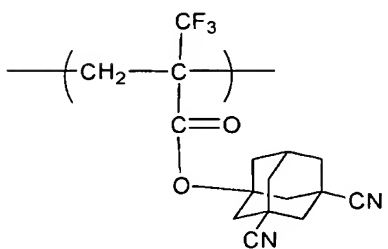
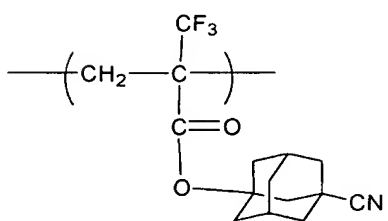
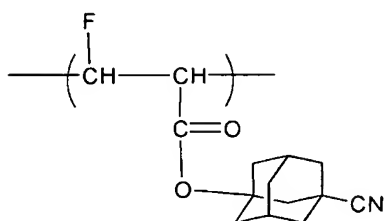
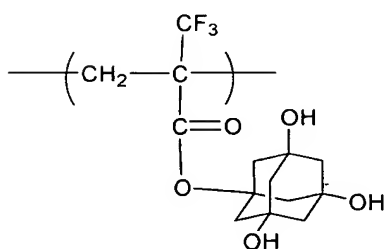
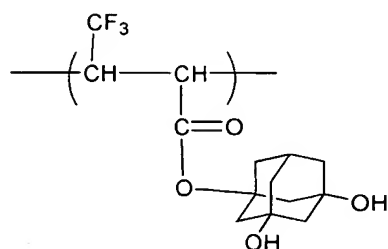
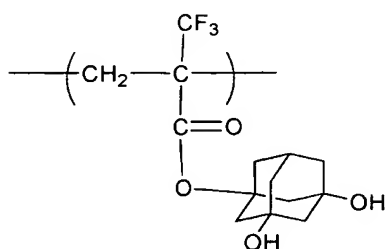
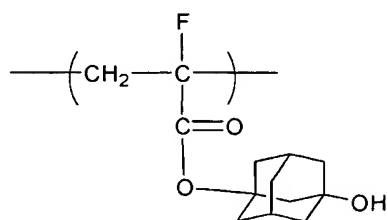
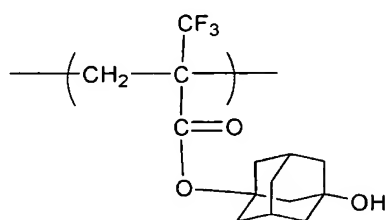
、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 3 の直鎖状アルキル基が好ましく、例えば、パーフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基等を挙げることができる。

【0037】

以下、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

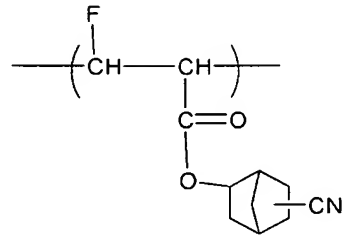
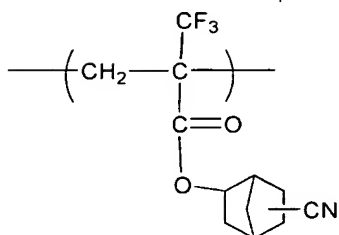
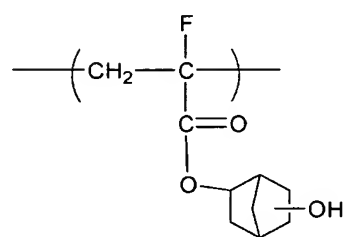
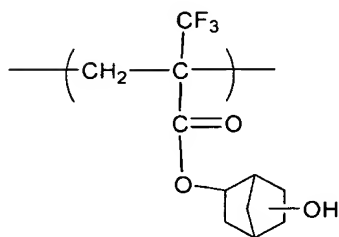
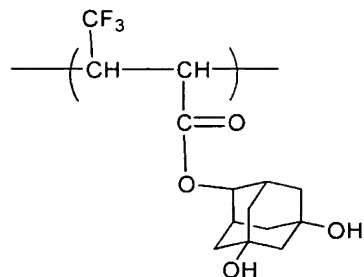
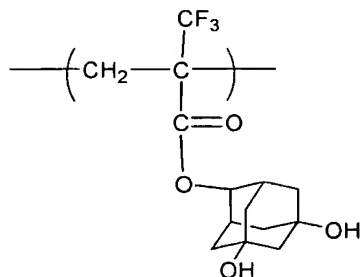
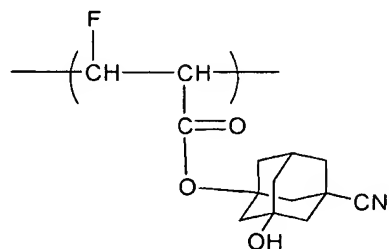
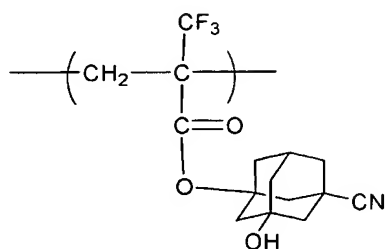
## 【化 20】



【0039】

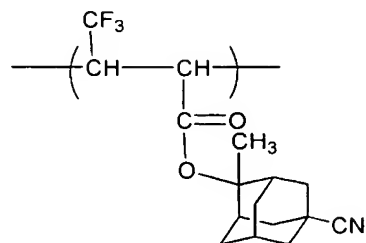
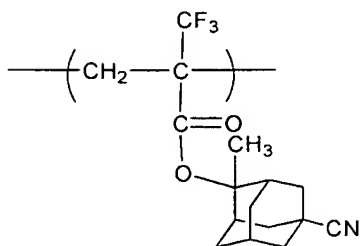
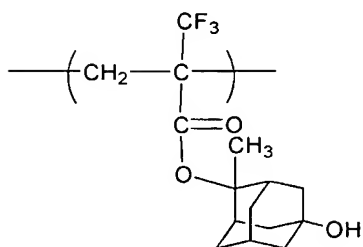
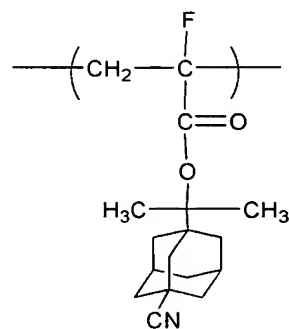
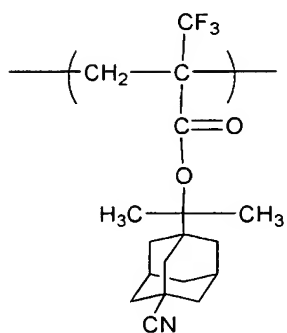
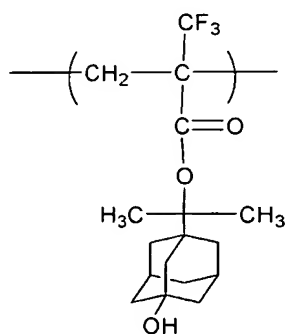


## 【化 21】



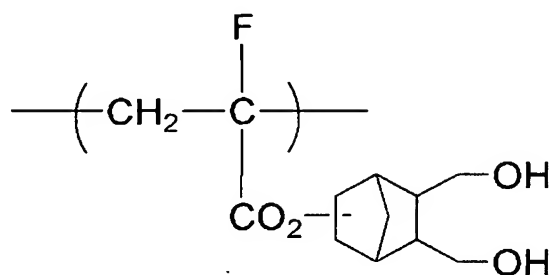
【0040】

## 【化 2 2】



【0041】

## 【化 23】



## 【0042】

一般式 (I V) 中、 $R_9 \sim R_{11}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_9 \sim R_{11}$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。 $R_a$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $A_1$ は、上記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

## 【0043】

$R_9 \sim R_{11}$ は、一般式 (I I I) に於ける  $R_6 \sim R_8$ と同様のものである。

## 【0044】

$R_a$ のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_a$ のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_a$ のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェ

ニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

Raのアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

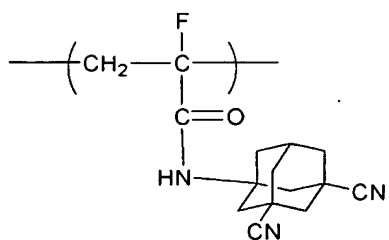
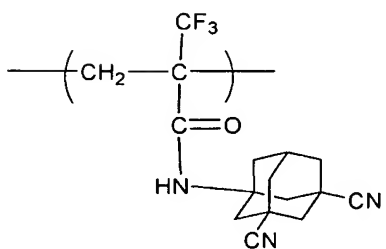
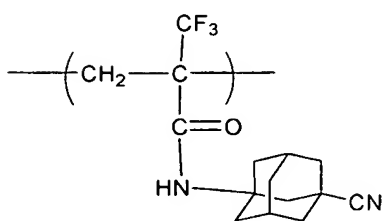
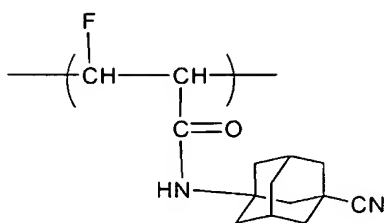
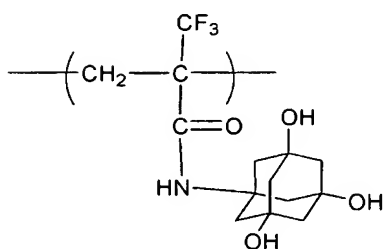
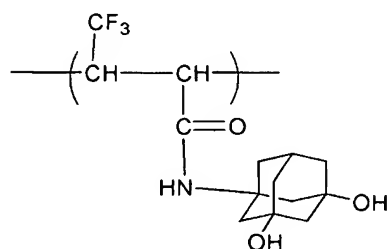
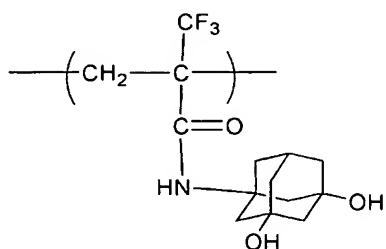
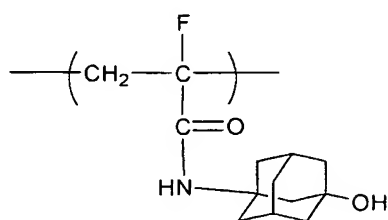
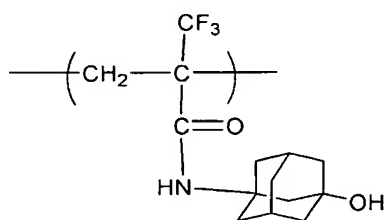
Raのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

#### 【0045】

以下、一般式(IV)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

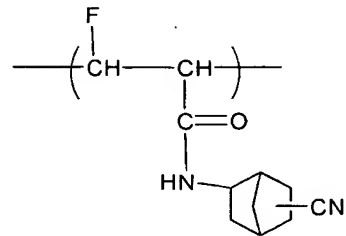
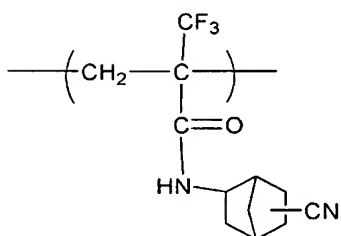
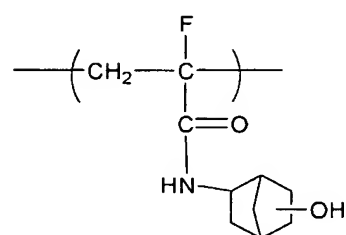
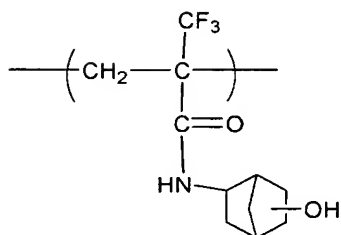
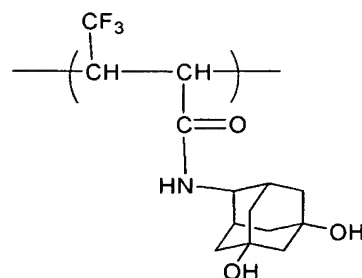
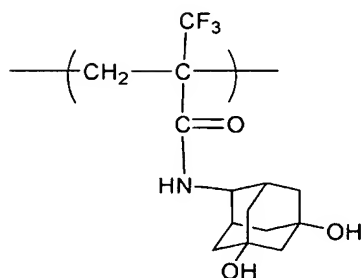
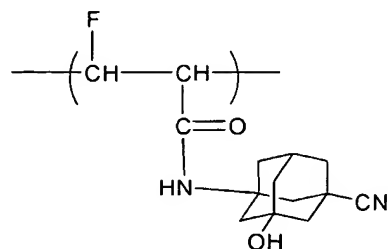
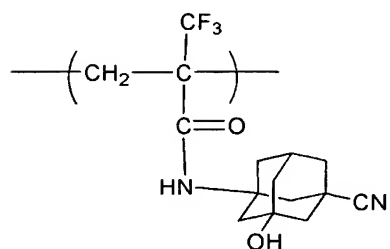
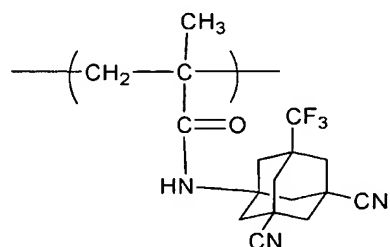
#### 【0046】

## 【化 24】



【0047】

## 【化 25】



## 【0048】

一般式 (V) 中、 $R_{12} \sim R_{14}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。Y は、単結合、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{N}(\text{Ra})-$  を表す。Ra は、水素原子、

アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 $A_1$ は、上記一般式 ( $A_1$ ) で表される部分構造を表す。

# 【0049】

$R_{12} \sim R_{14}$ の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基は、一般式 (III) に於ける  $R_6 \sim R_8$ の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基と同様のものである。

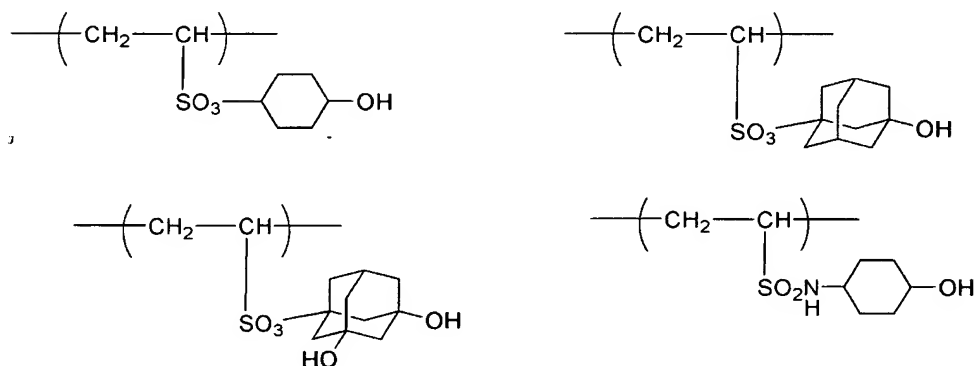
Y中のRaは、一般式 (IV) に於けるRaと同様のものである。

# 【0050】

以下、一般式 (V) で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

# 【0051】

## 【化26】



# 【0052】

一般式 (VI) 中、

$R_{6a} \sim R_{8a}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。但し、 $R_{6a} \sim R_{8a}$ の内の少なくとも1つは水素原子ではない。

$R_{21} \sim R_{26}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{21} \sim R_{26}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。

$R_{27} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{27} \sim R_{32}$ の内の少なくとも1つはフッ素原子である。

$Z_4$ は、フェニレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタン残基又はノルボルナ

ン残基を表す。

$Y_3$ は、水素原子又は有機基を表す。

$L_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$q$ は、0または1を表す。

#### 【0053】

一般式 (V I) 中、

$R_{6a} \sim R_{8a}$ は、一般式 (I I I) に於ける  $R_6 \sim R_8$  と同様のものである。 $Y_1$ は水素原子または有機基を表す。有機基としては、上記一般式 (Z) における  $Y$  と同様のものが挙げられる。

#### 【0054】

一般式 (V I) 中、 $R_{21} \sim R_{32}$ は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。但し、 $R_{21} \sim R_{26}$ の少なくとも1つと、 $R_{26} \sim R_{32}$ の少なくとも1つとはフッ素原子である。

上記  $R_{26} \sim R_{32}$  におけるアルキル基は、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、*i*-アミル基、*t*-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、シアノ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。アルコキシ基としては、通常炭素数1～の、好ましくは炭素数1～6の、直鎖、分岐、環状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

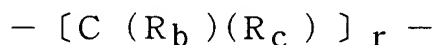
#### 【0055】

$Z_4$ は、フェニレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタン残基又はノルボルナン残基を表す。

$L_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基、エーテル基、チオエーテ



ル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。上記Aにおけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



式中、 $R_b$ 、 $R_c$  は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）を挙げるができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げるができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。rは1～10の整数を表す。

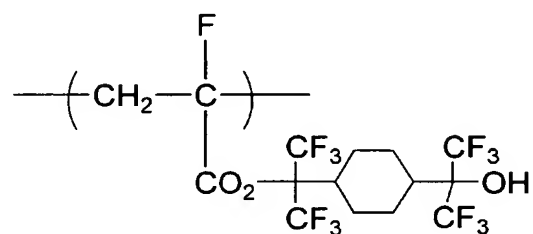
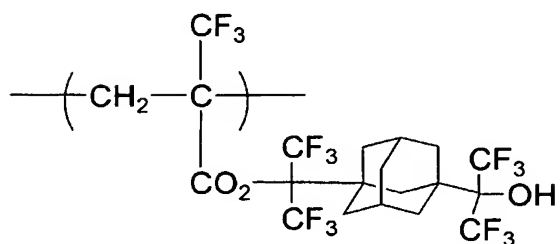
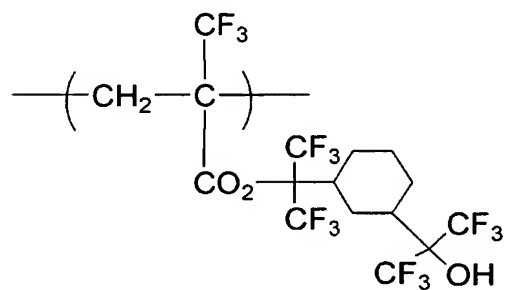
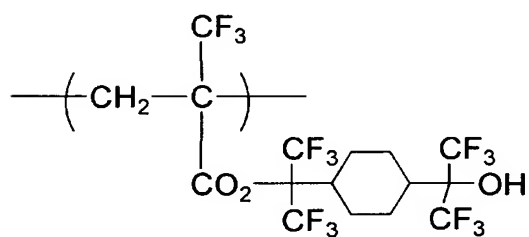
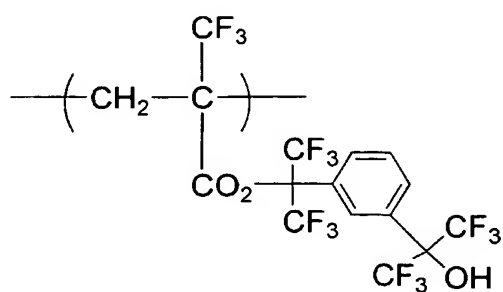
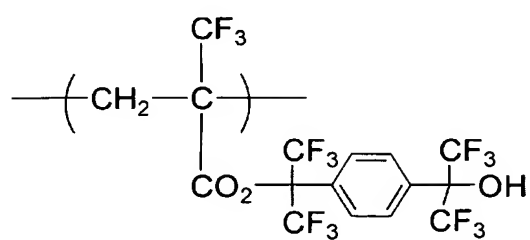
$L_1$ として、単結合或いはメチレン基が特に好ましい。

#### 【0056】

以下、一般式(VI)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

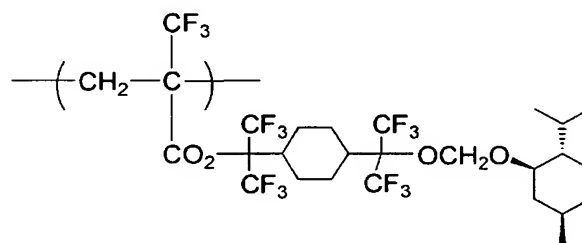
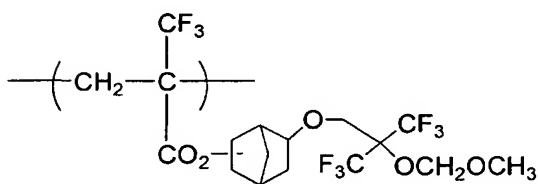
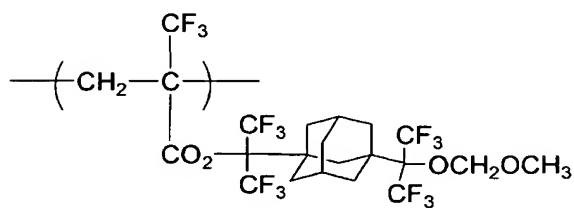
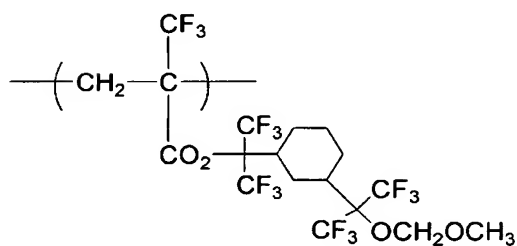
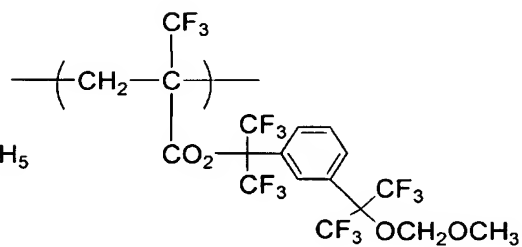
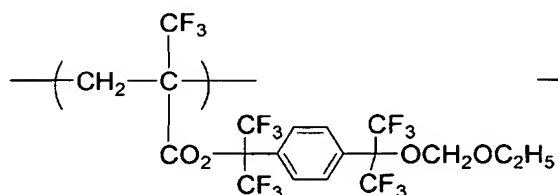
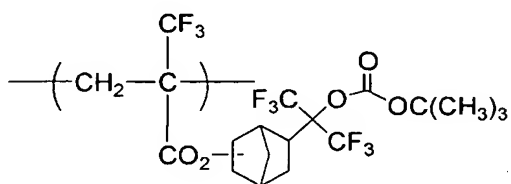
#### 【0057】

## 【化 27】



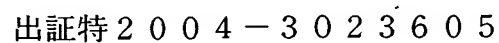
【0058】

## 【化 28】



【0059】

## 【化 29】



## 【0060】

一般式 (A<sub>1</sub>) 中、R<sub>4</sub>～R<sub>5</sub>は、各々独立に、アルキル基を表す。Z<sub>1</sub>は、p + 1 価の脂環式炭化水素基を表す。

L<sub>2</sub>は、複数ある場合には各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Xは、複数ある場合には各々独立に、フッ素原子、塩素原子、水酸基、シアノ基、アルコキシ基又はアルキル基を表す。但し、Xの少なくとも 1 つはアルキル基ではない。mは、0 又は 1 を表す。p は、1～4 の整数を表す。

## 【0061】

R<sub>4</sub>～R<sub>5</sub>のアルキル基は、炭素数 1～8 個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

R<sub>4</sub>～R<sub>5</sub>のアルキル基は、ハロゲン原子、シアノ基等の更なる置換基を有していてもよい。

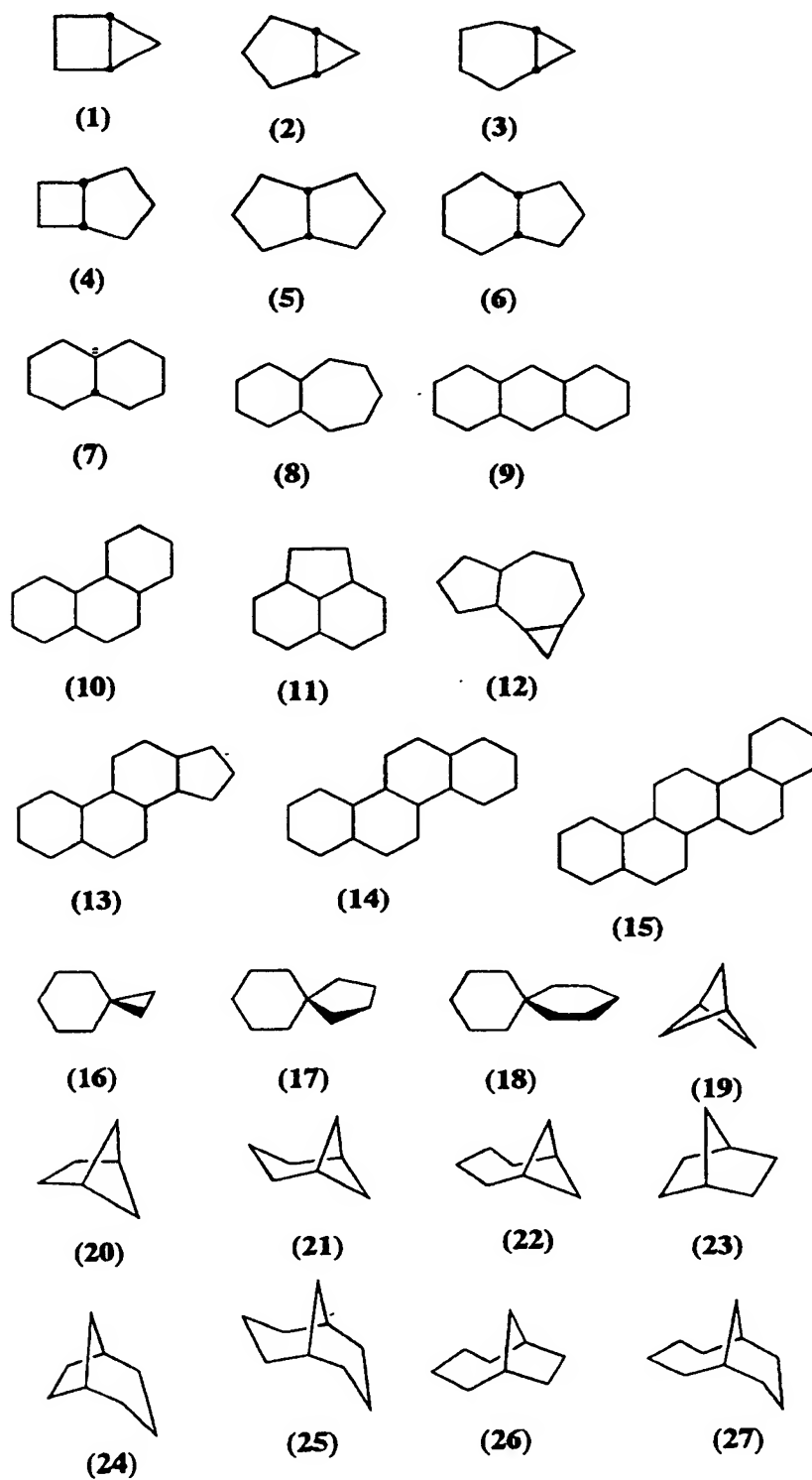
## 【0062】

Z<sub>1</sub>の p + 1 価の脂環式炭化水素基は、単環でも、多環でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環構造を有するものを挙げることができる。その炭素数は 6～30 個が好ましく、特に炭素数 7～25 個が好ましい。

以下に、脂環構造の具体例を示す。

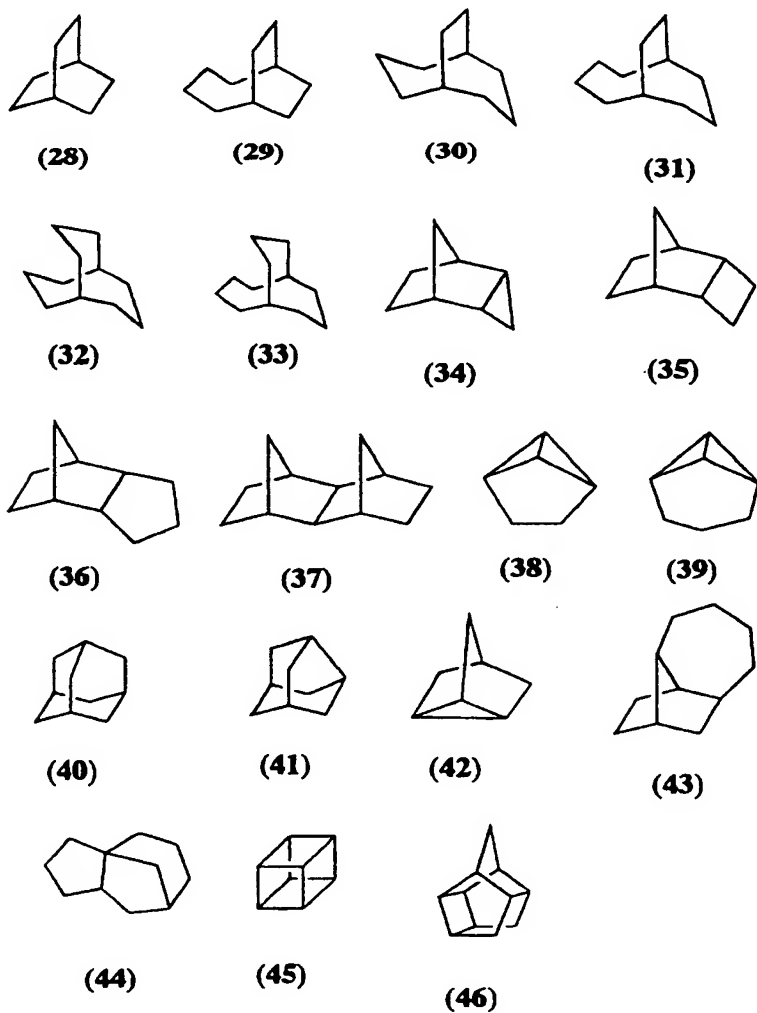
## 【0063】

【化 30】



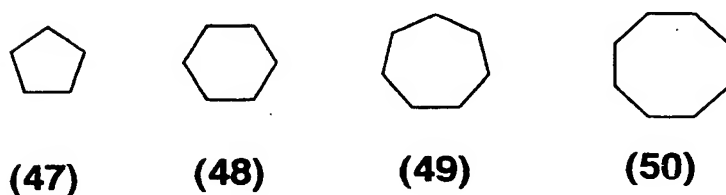
【0064】

## 【化 3 1】



## 【0 0 6 5】

## 【化 3 2】



## 【0 0 6 6】

Z<sub>1</sub>の脂環式炭化水素基としては、例えば、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオク

チル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基等から更に水素原子を幾つか除いた残基を挙げることができる。Z<sub>1</sub>の脂環式炭化水素基は、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基、ノルボルナン残基が好ましく、より好ましくはアダマンタン残基である。

### 【0067】

Xのアルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよい。

直鎖又は分岐アルキル基としては、好ましくは、炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等）、特に好ましくは炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）を挙げることができる。

環状アルキル基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。尚、シクロアルキル基は、環を構成する炭素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子で置換されたものも含むものとする。

Xのアルコキシ基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を挙げることができ、更に好ましくは、炭素数1～4のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）を挙げることができる。

Xのアルキル基及びアルコキシ基は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等の更なる置換基を有していてもよい。



## 【0068】

Xは、水酸基、アルコキシ基、シアノ基が現像性、感度の観点から好ましい。  
より好ましくは水酸基、アルコキシ基、特に好ましくは水酸基である。

## 【0069】

Z<sub>1</sub>脂環式炭化水素基は、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基等の他の置換基を有していてもよい。

## 【0070】

Xは、Z<sub>1</sub>の脂環式炭化水素基を形成している炭素上に結合していてもよいし、Z<sub>1</sub>の脂環式炭化水素基に結合している置換基の炭素上に結合していてもよい。

## 【0071】

L<sub>2</sub>は、上記式(VI)におけるL<sub>1</sub>と同様のものを表す。

pは、1～4の整数を表し、2または3であることが好ましい。

## 【0072】

本発明において、樹脂(A)は、上記式(I)で示される繰返し単位と、上記式(II)～(VI)で示される繰返し単位のうち少なくとも1つとに加え、さらに上記式(VII)及び式(IX)で示される繰返し単位のうち少なくとも1つを含むことが好ましい。

## 【0073】

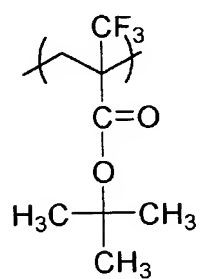
一般式(VII)において、Y<sub>2</sub>の有機基としては、上記一般式(Z)におけるものと同様のものが挙げられる。

## 【0074】

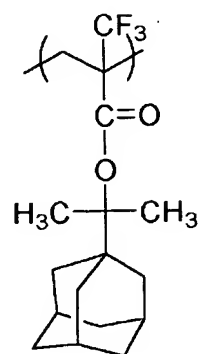
以下、一般式(VII)で表される繰返し単位の実例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0075】

## 【化 3 3】



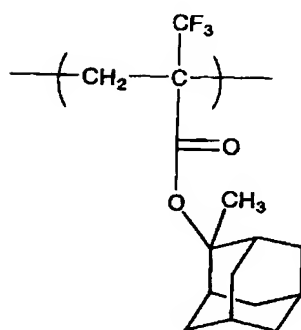
(B-1')



(B-8'')

## 【0076】

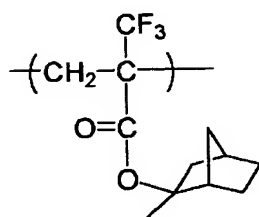
## 【化 3 4】



(B-7)

## 【0077】

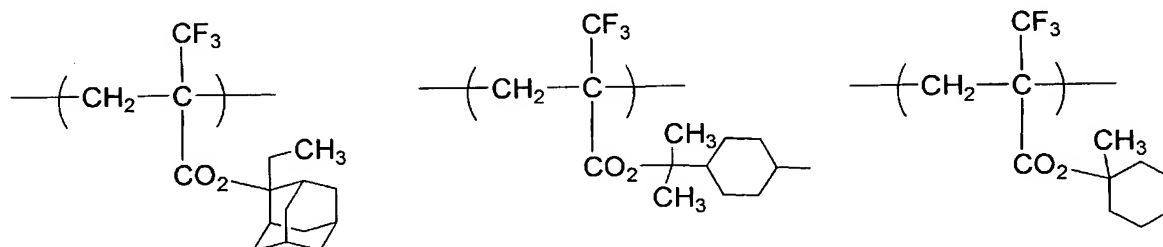
## 【化 3 5】



(B-12')

## 【0078】

## 【化 36】



【0079】

一般式 (IX) において、

R<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。ただし、R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>のうち少なくとも1つはフッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

Y<sub>4</sub>は水素原子又は有機基を示す。

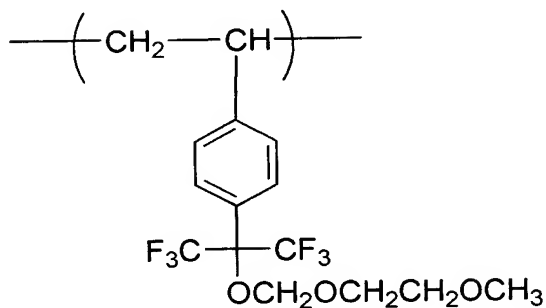
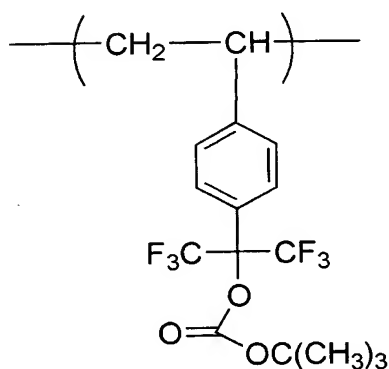
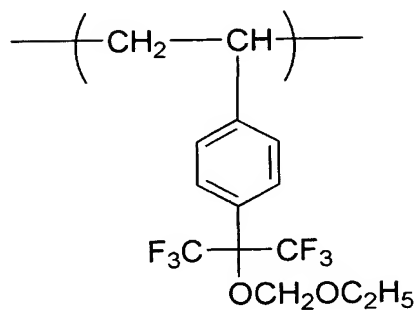
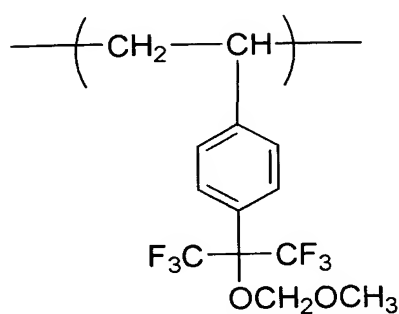
【0080】

一般式 (IX) において、Y<sub>6</sub>の有機基は、上記一般式 (Z) における Y と同様のものが挙げられる。R<sub>5</sub>、R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>については、上記一般式 (VI) における R<sub>5</sub>、R<sub>50</sub>～R<sub>55</sub>と同様のものが挙げられる。

以下、一般式 (IX) で表される繰り返し単位具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0081】

## 【化 37】



## 【0082】

(A) 成分の樹脂は、更に、他の共重合モノマーを共重合させてもよい。

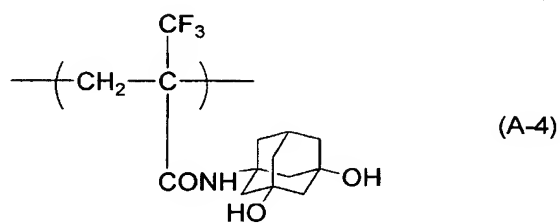
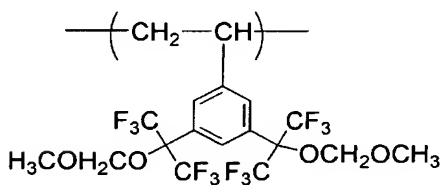
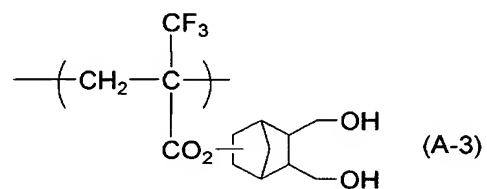
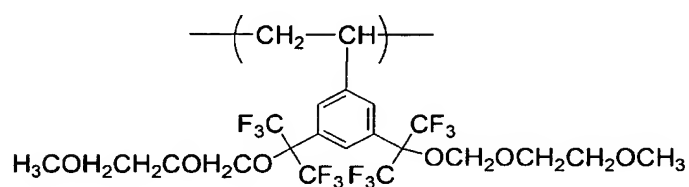
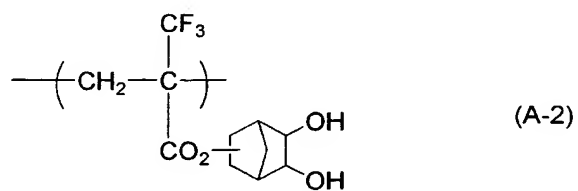
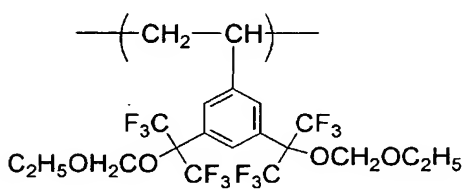
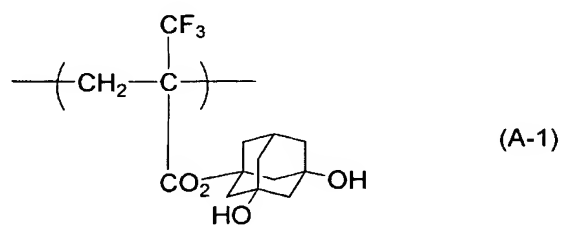
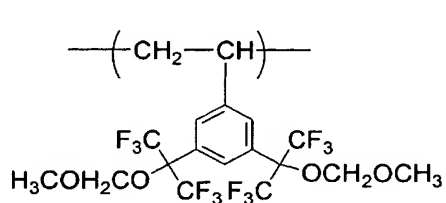
使用することができる共重合モノマーとしては、例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物を挙げることができる。

## 【0083】

以下に、本願の樹脂(A)の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

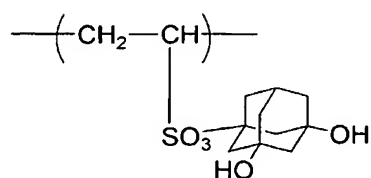
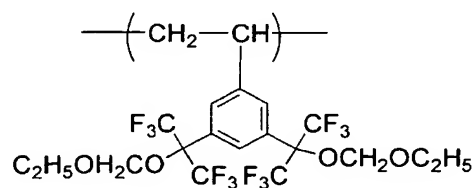
## 【0084】

## 【化 38】

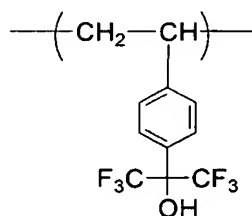
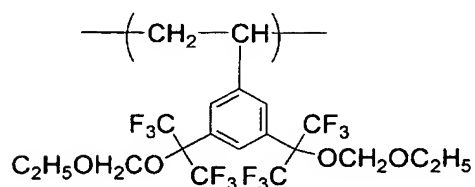


【0085】

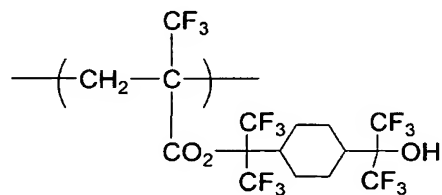
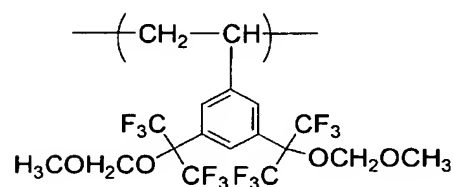
## 【化 39】



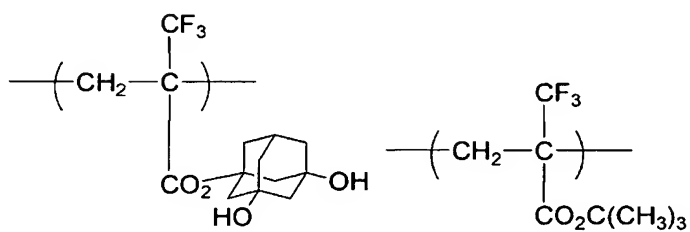
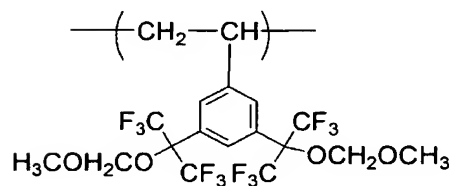
(A-5)



(A-6)



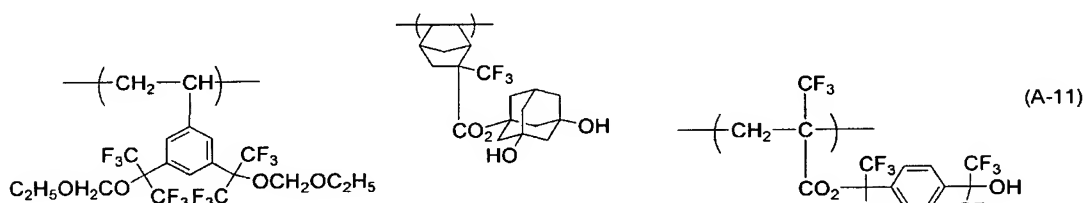
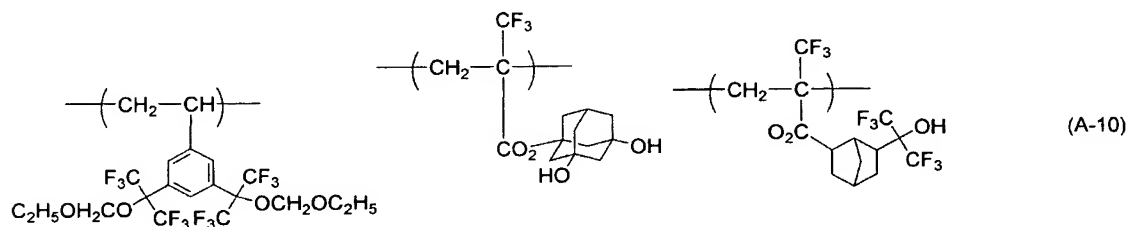
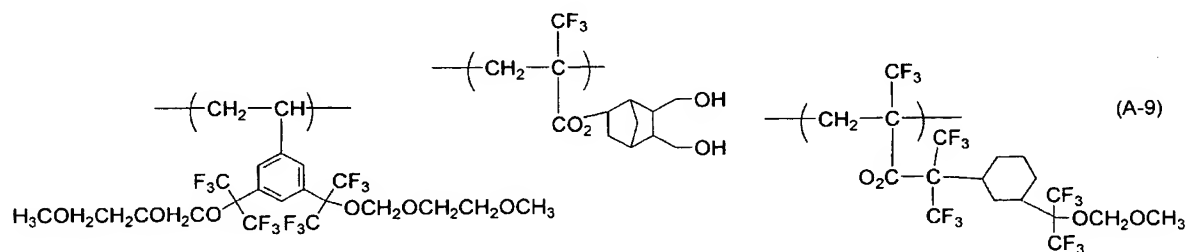
(A-7)



(A-8)

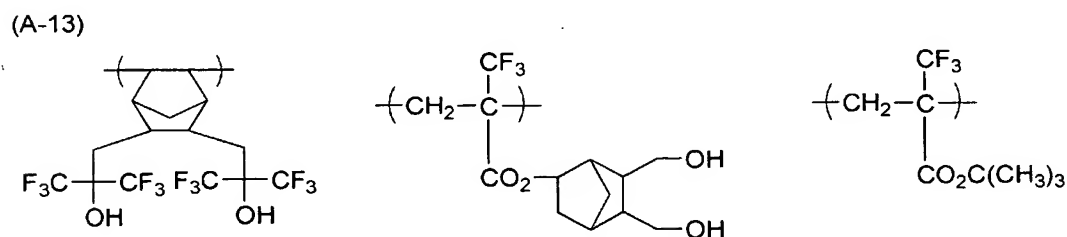
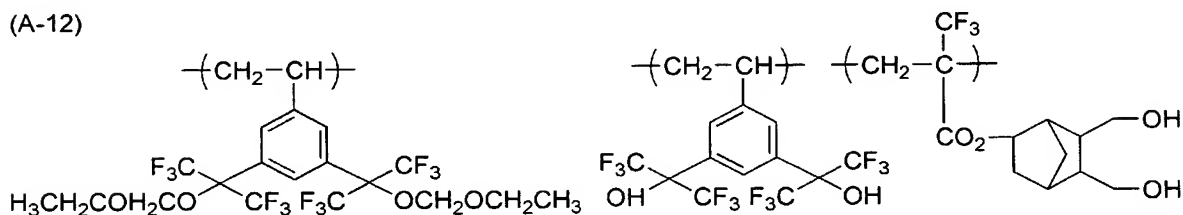
【0086】

【化 4 0】



【0087】

【化 4 1】



【0088】

(A) 成分の樹脂中、一般式 (I) で表される繰り返し単位の含有量の合計は、通常 3 ~ 95 モル%、好ましくは 5 ~ 80 モル%、より好ましくは 7 ~ 70 モ

ル％である。

(A) 成分の樹脂中、一般式 (I I) ~ (V I) で表される繰り返し単位の含有量の合計は、通常 3 ~ 9 0 モル％、好ましくは 5 ~ 8 0 モル％、より好ましくは 7 ~ 7 0 モル％である。

(A) 成分の樹脂中、一般式 (V I I I) ~ (I X) で表される繰り返し単位の含有量の合計は、通常 1 ~ 8 0 モル％、好ましくは 3 ~ 7 0 モル％、より好ましくは 5 ~ 5 0 モル％である。

(A) 成分の樹脂中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量の合計は、通常 3 ~ 9 5 モル％、好ましくは 5 ~ 8 0 モル％、より好ましくは 7 ~ 7 0 モル％である。

#### 【 0 0 8 9 】

樹脂 (A) の好ましい分子量は、重量平均で通常 1, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 であり、更に好ましくは 3, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 の範囲で使用される。最も好ましくは 3, 0 0 0 より 5 0, 0 0 0 である。分子量分布 (分散度:  $M_w/M_n$ ) は通常 1 ~ 1 0 であり、好ましくは 1 ~ 3、更に好ましくは 1 ~ 2 の範囲のものが使用される。最も好ましくは 1 ~ 1. 7 である。分子量分布の小さいものほど塗布性、感度、コントラストに優れる。本発明においては、分子量が 1 0 0 0 以下の樹脂の割合が 2 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 5 % 以下、さらに好ましくは 1 0 % 以下である。また、樹脂 (A) 中の残存モノマーの割合は 1 0 % 以下が好ましく、より好ましくは 7 % 以下、さらに好ましくは 5 % 以下である。

#### 【 0 0 9 0 】

樹脂 (A) の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に 5 0 ~ 9 9. 5 質量％、好ましくは 6 0 ~ 9 8 質量％、更に好ましくは 6 5 ~ 9 5 質量％の範囲で使用される。

#### 【 0 0 9 1 】

本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括あるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒ



ドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような、各種モノマーを溶解させ得る溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。尚、モノマーによってはアニオン重合を利用した場合により好適に合成できる。重合法については、日本化学会編「実験化学講座28、高分子合成」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学」（丸善）に記載されている。

#### 【0092】

本発明において、(A)成分の樹脂中に含まれるNa、K、Ca、Fe、Mg等のメタル成分は少量であることが好ましい。具体的には、樹脂中に含まれるメタル種含有量が各300ppb以下であることが好ましく、より好ましくは200ppb以下、さらに好ましくは100ppb以下である。

#### 【0093】

[2] 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物

(B1およびB2成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線または放射線、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光の照射により、有機スルホン酸を発生する化合物（B1成分）を含有し、特に（B1）成分が、活性光線または放射線の作用により少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機スルホン酸を発生する化合物と、活性光線または放射線の作用によりフッ素原子を含有しない有機スルホン酸を発生する化合物をそれぞれ1種以上含有するのが好ましい。

#### 【0094】

また、更に、(B 2) 成分活性光線または放射線的作用によりカルボン酸を発生する化合物を含有するのも好ましい。(B 1) 成分に対し、(B 2) 成分を組み合わせることで塗布性、コントラストを高めることができる。

#### 【0 0 9 5】

上記 (B 1) および (B 2) の、有機スルホン酸およびカルボン酸は、脂肪族または芳香族のいずれでもよい。

(B 1) 成分の、スルホン酸は炭素数 1 ~ 2 0 であるのが好ましく、より好ましくは 2 ~ 1 6 であり、更に好ましくは 3 ~ 1 2 である。

#### 【0 0 9 6】

活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物 (B 1 成分) と (B 2 成分) は、一般に、活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物 (光酸発生剤) として使用されているものから選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (4 0 0 ~ 2 0 0 n m の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、K r F エキシマレーザー光)、A r F エキシマレーザー光、F<sub>2</sub> エキシマレーザー光、電子線、X 線、分子線またはイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

#### 【0 0 9 7】

このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Balet al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 069, 055 号、同 4, 069, 056 号、同 Re 27, 992 号、特開平 3-14 0140 号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 246 8 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4, 069, 055 号、同 4, 069, 056 号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104, 143 号、同 339, 049 号、同第 410, 201 号、特開平 2-150848 号、特開平 2-296514 号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 30

55(1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., PolymerChem.Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivelloet al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivelloet al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meieretal, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayaseetal, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60

-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

#### 【0098】

B1成分とB2成分の組み合わせとしては、好ましくは、以下の組み合わせを挙げることができる。

#### 【0099】

B1成分として、活性光線または放射線の照射により、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物と、アニオンとしてフッ素原子を含有しない脂肪族あるいは芳香族のスルホン酸を発生する化合物、

B2成分として、フッ素原子を有していてもよい脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を有するイオン性化合物である組み合わせ。

#### 【0100】

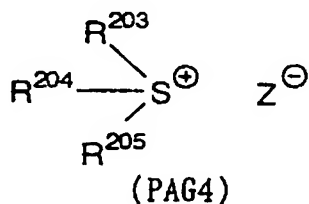
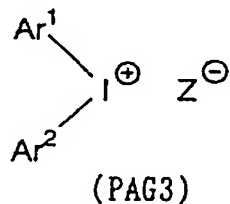
〔a〕活性光線または放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物（およびアニオンとしてフッ素含有スルホン酸を有するイオン性化合物）について説明する。

#### 【0101】

例えば、下記の一般式（PAG3）で表されるヨードニウム塩、または一般式（PAG4）で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

#### 【0102】

## 【化 4 2】



## 【0103】

式中、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。  
 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

$\text{Z}^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

また $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ のうちの2つおよび $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

## 【0104】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$ としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～9のアルコシカルボニル基、炭素数2～9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子およびフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数5～14のアリール基、炭素数6～15のアリールカルボニル基、カルボキシル基およびハロゲン原子を挙げることができる。

## 【0105】

$\text{Z}^-$ のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1～20の脂肪族炭化水素および炭素数5～20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2～11のフッ素置換していてもよいアルコシカルボニル基、フェニルアミノ

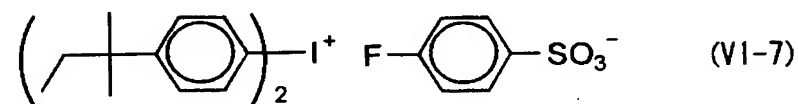
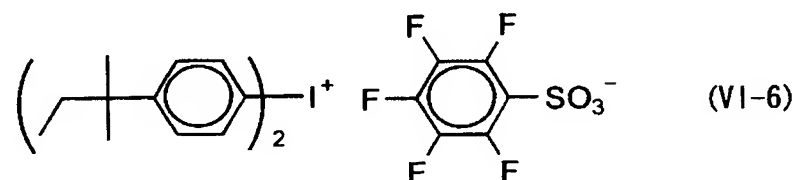
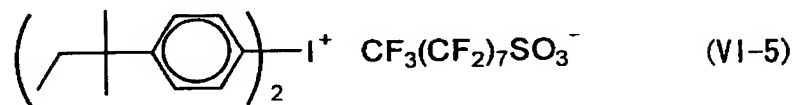
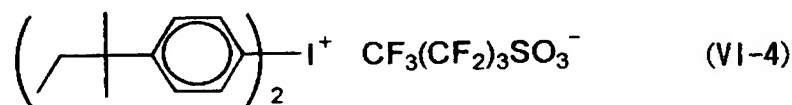
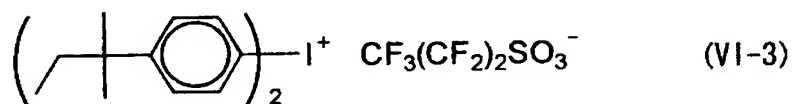
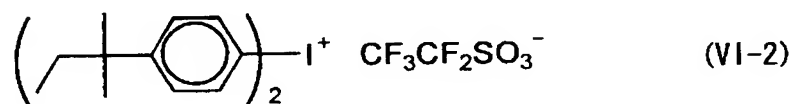
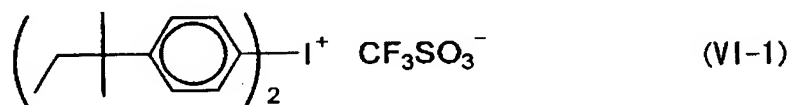
基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を挙げることができる。

## 【0106】

以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

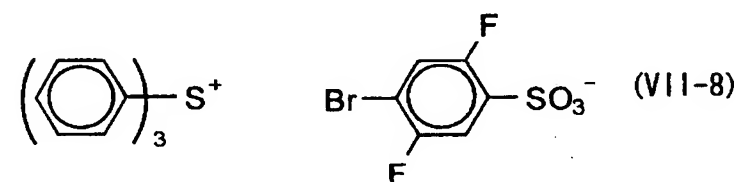
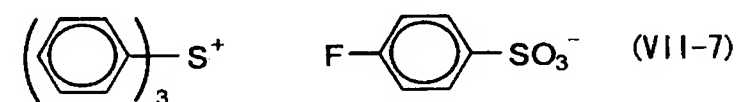
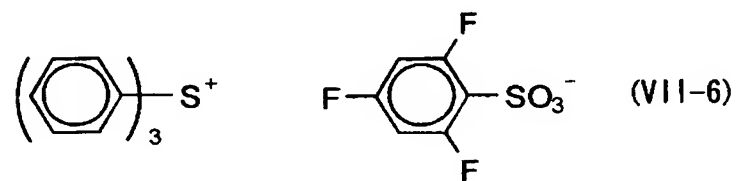
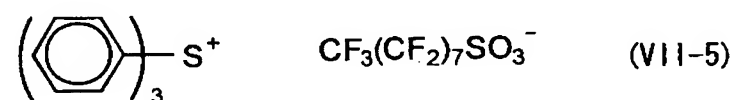
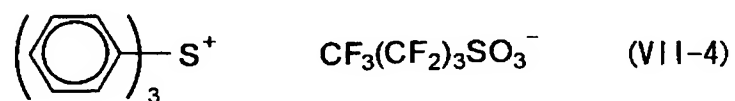
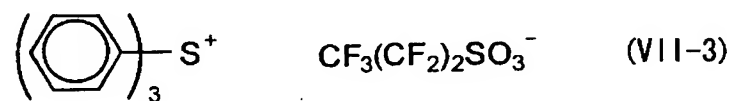
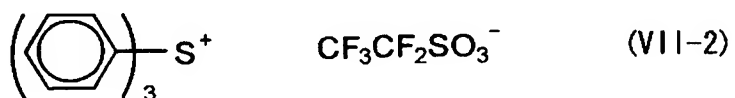
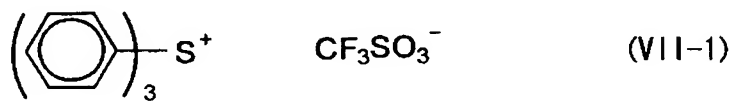
## 【0107】

## 【化 4 3】



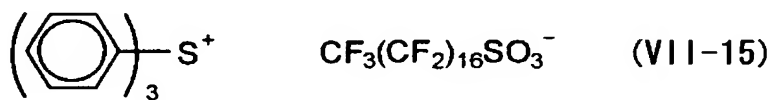
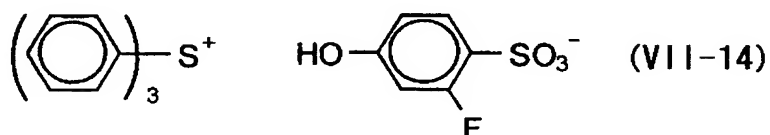
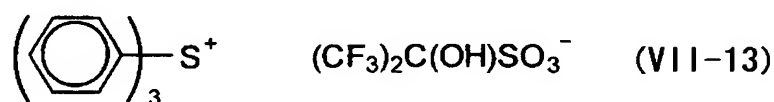
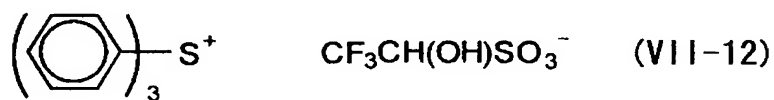
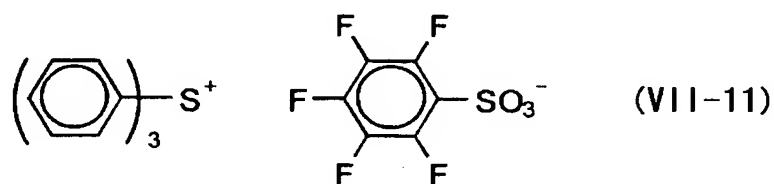
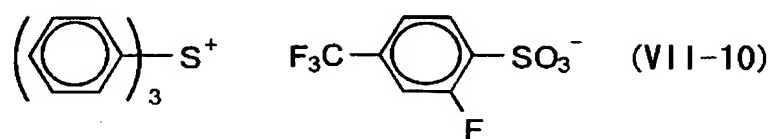
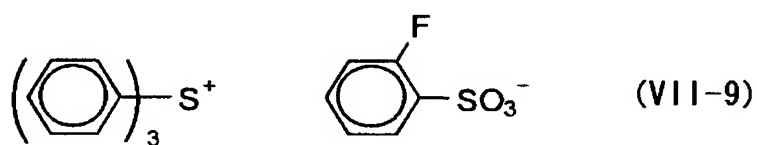
## 【0108】

## 【化 4 4】



【0109】

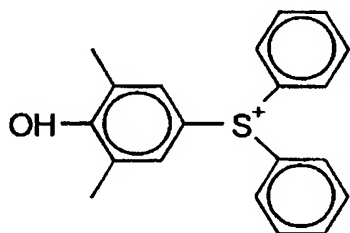
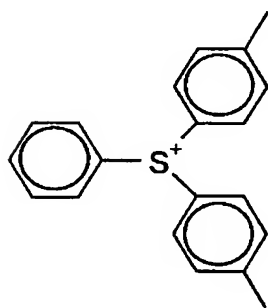
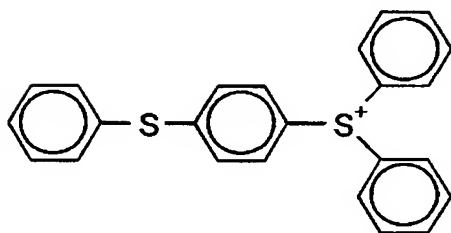
【化 4 5】



【0110】

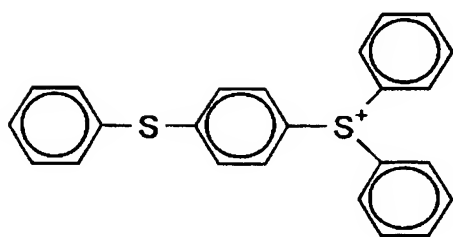
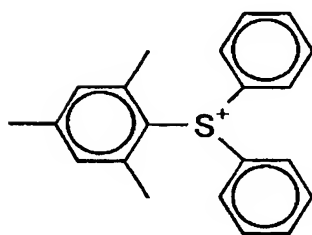


【化 4 6】

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$  (VII-16) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$  (VII-17) $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (VII-18)

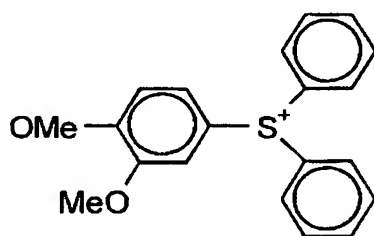
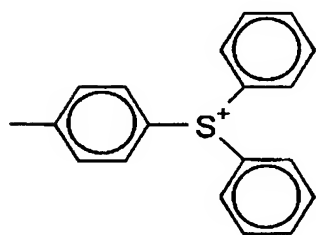
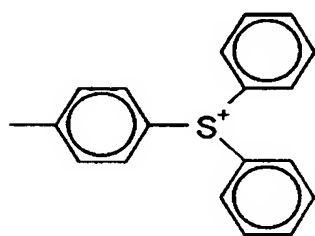
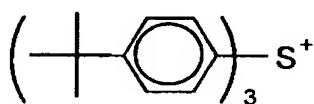
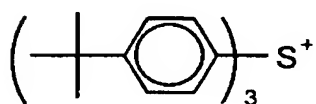
【0 1 1 1】

【化 4 7】

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$  (VII-19) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$  (VII-20)

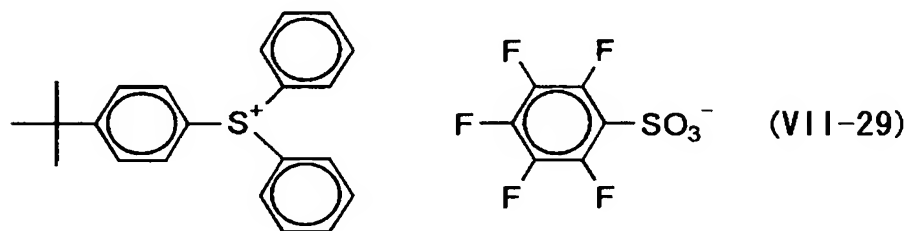
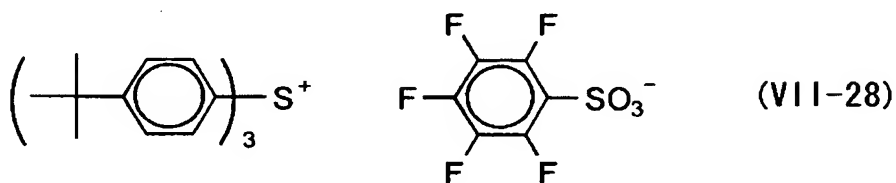
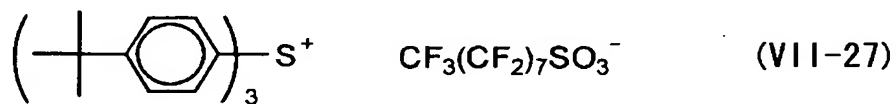
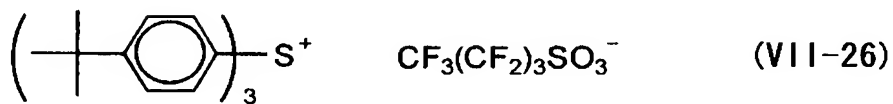
【0112】

【化48】


 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$  (VII-21)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$  (VII-22)

 $\text{SO}_3^-$  (VII-23)

 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (VII-24)

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$  (VII-25)

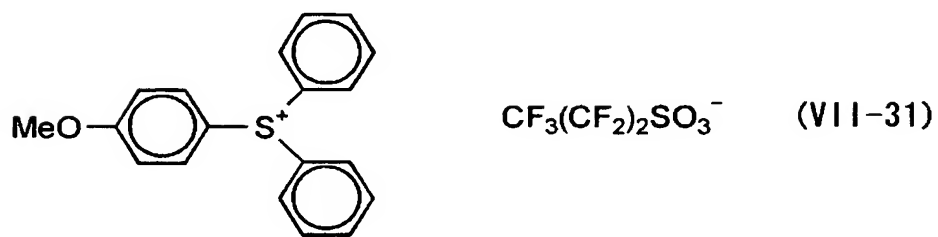
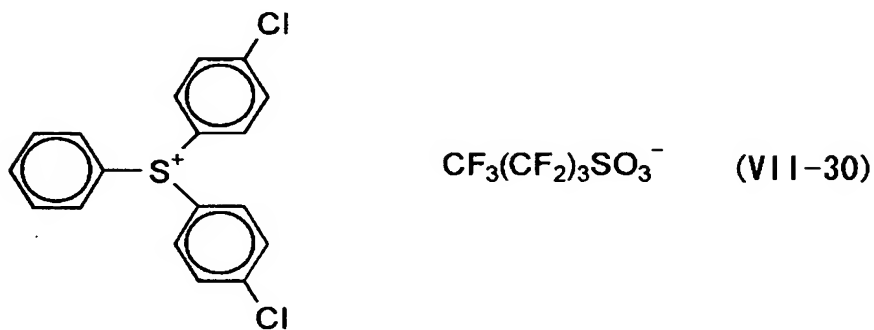
【0113】

【化 49】



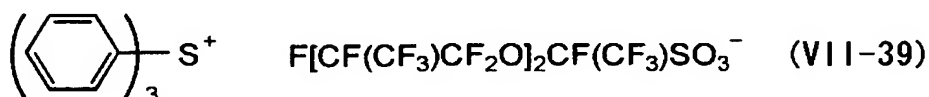
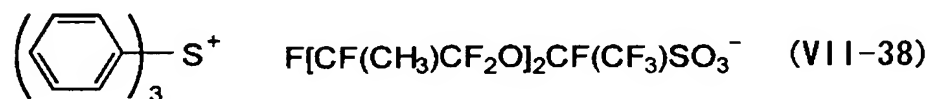
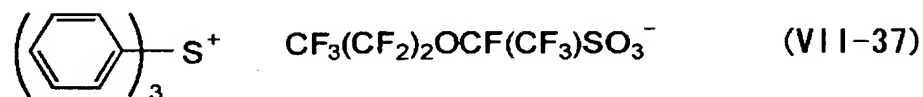
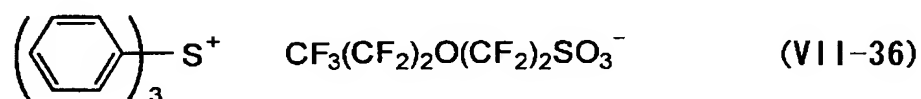
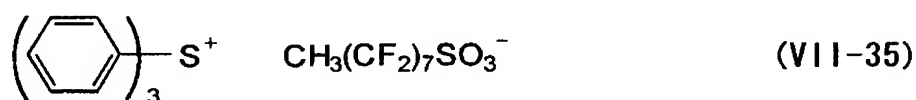
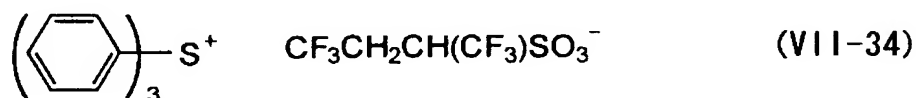
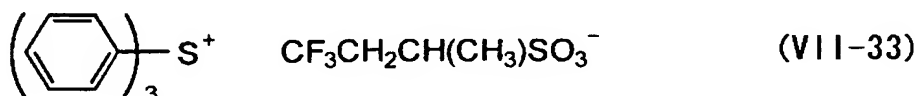
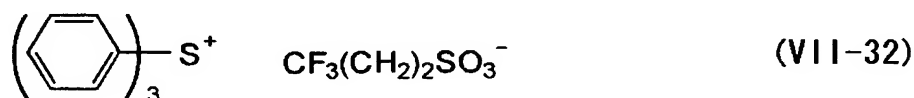
【0114】

【化 50】



【0115】

## 【化 5 1】



## 【0116】

〔b〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素非含有スルホン酸を有するイオン性化合物として、例えば、先の一般式（PAG 3）および（PAG 4）において、Z-がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩およびスルホニウム塩を挙げることができる。

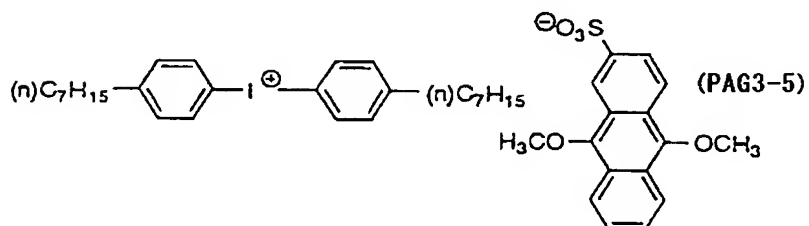
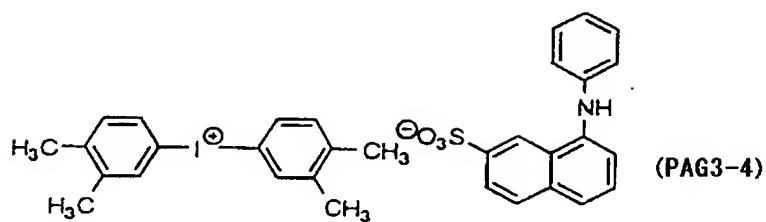
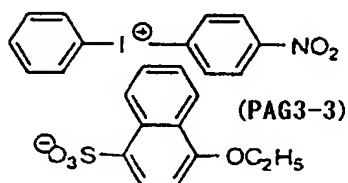
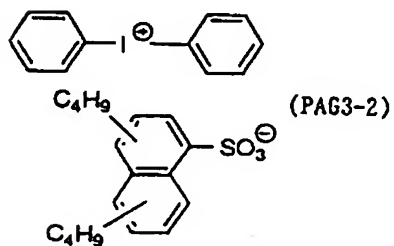
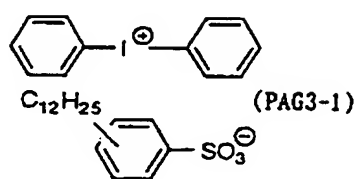
## 【0117】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるもので

はない。

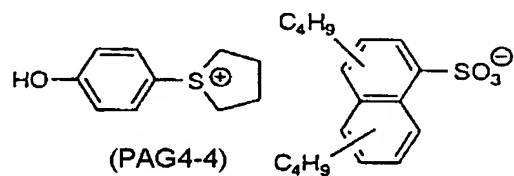
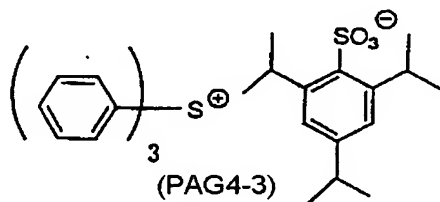
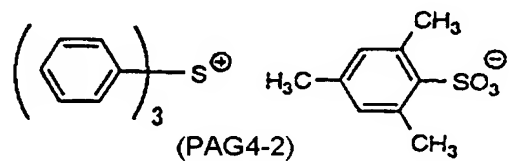
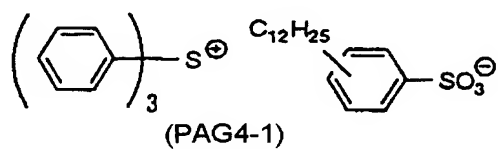
【0118】

【化52】



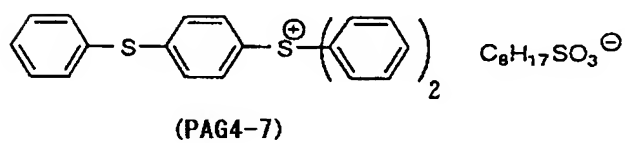
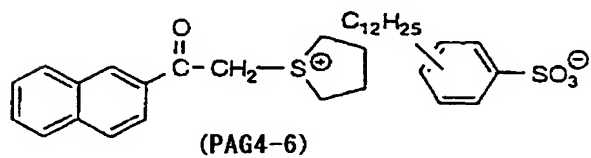
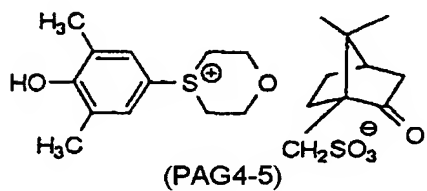
【0119】

## 【化 5 3】



## 【0120】

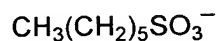
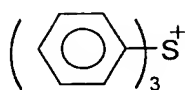
## 【化 5 4】



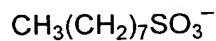
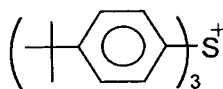
## 【0121】

## 【化55】

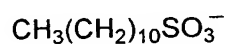
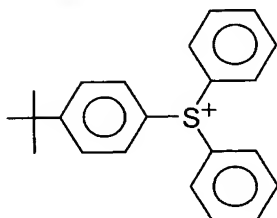
(PAG4-8)



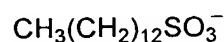
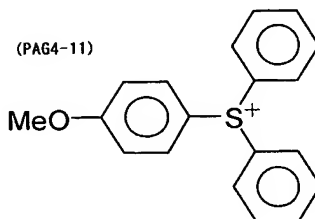
(PAG4-9)



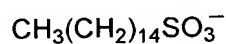
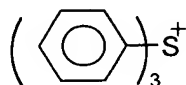
(PAG4-10)



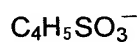
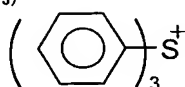
(PAG4-11)



(PAG4-12)



(PAG4-13)

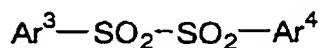


## 【0122】

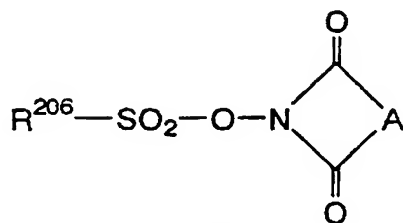
また、下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体も挙げることができる。

## 【0123】

## 【化56】



(PAG5)



(PAG6)

## 【0124】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは

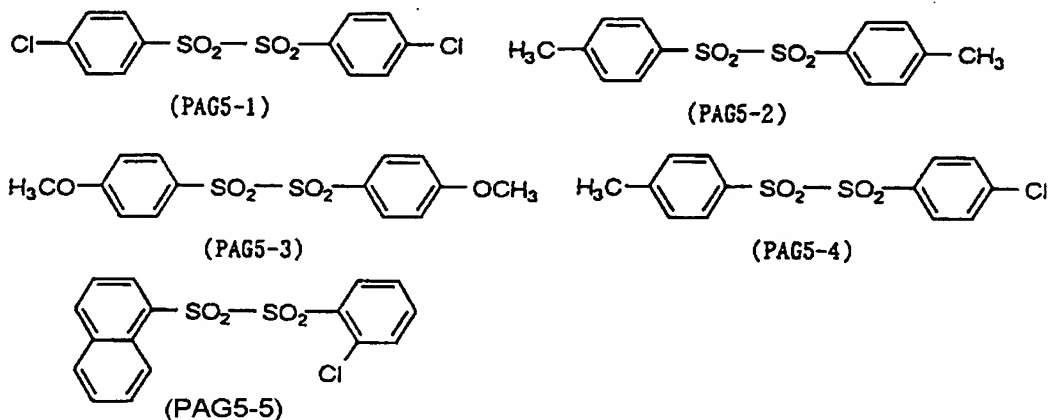
未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0125】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

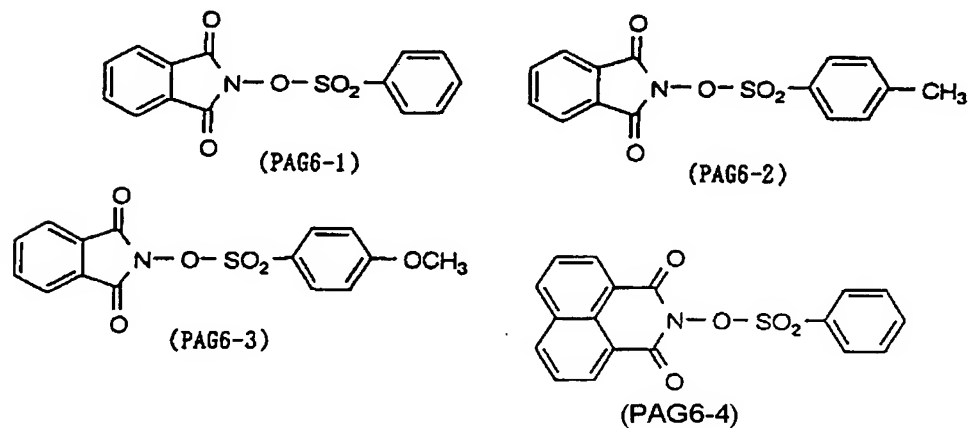
【0126】

【化57】



【0127】

【化58】



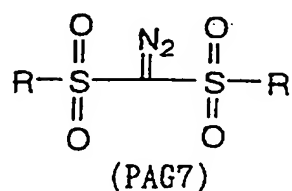
【0128】

また、下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0129】



## 【化59】



## 【0130】

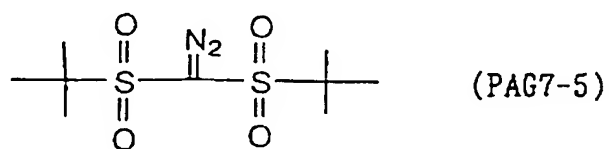
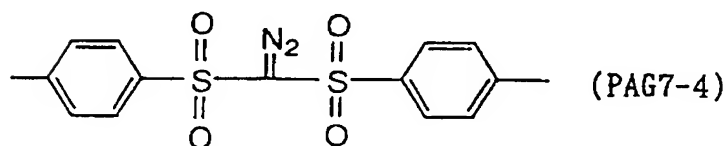
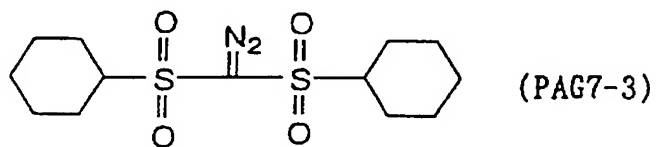
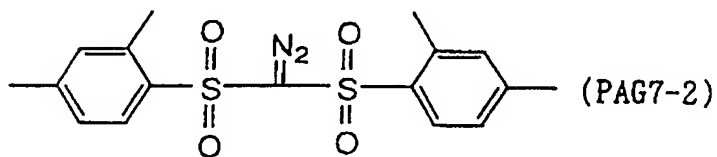
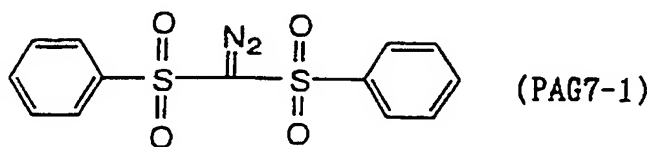
式中、Rは、直鎖、分岐または環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

## 【0131】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0132】

## 【化60】



## 【0133】

上記〔a〕および〔b〕で説明した化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

## 【0134】

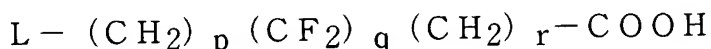
〔c〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物について説明する。

## 【0135】

フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

## 【0136】

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



## 【0137】

一般式中、Lは、水素原子またはフッ素原子を表す。pおよびrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子またはフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。

上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖または分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

## 【0138】

また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

## 【0139】

これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべて

がフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

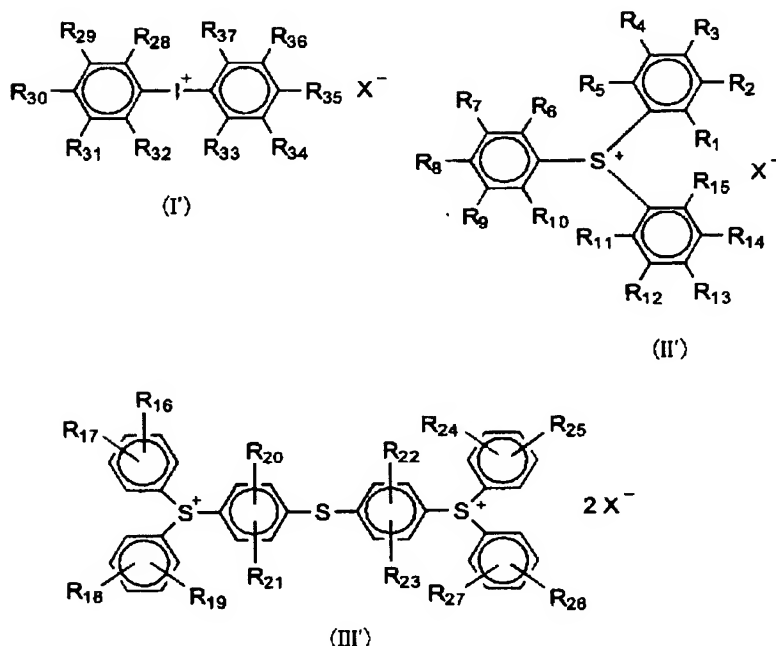
# 【0140】

好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

より好ましくは下記一般式（I'）～（III'）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性光線または放射線を照射することより、下記一般式（I'）～（III'）のX<sup>-</sup>に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

# 【0141】

## 【化61】



# 【0142】

（上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状ア

ルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または  $-S-R_{38}$  基を表す。ここで  $R_{38}$  は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 $X^-$  は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。)

$X^-$  は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数 4 個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

#### 【0143】

上記一般式 (I') ~ (III') における、 $R_1 \sim R_{38}$  の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$  のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

$R_1 \sim R_{37}$  のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

$R_{38}$  のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 14 個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数 6 ~ 10 個のアリール基、炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

#### 【0144】

本発明で使用される一般式 (I') ~ (III') で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオン  $X^-$  として、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有

する。これらのアニオンは、該カルボン酸 ( $-\text{COOH}$ ) の水素原子が離脱したアニオン ( $-\text{COO}^-$ ) である。

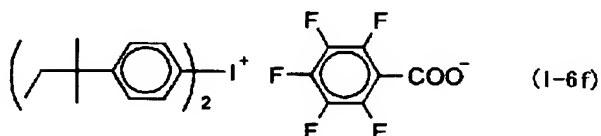
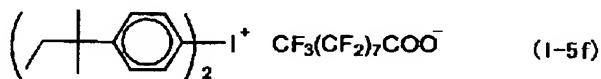
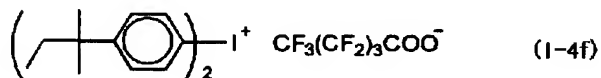
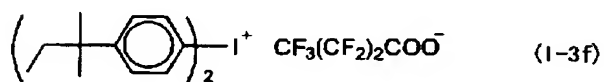
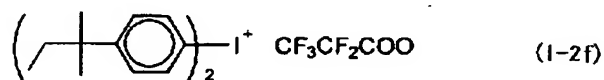
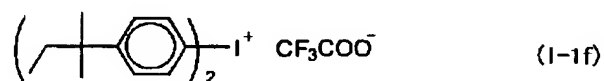
【0145】

以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式 (I') で表される光酸発生剤の具体例 (I-1f) ~ (I-6f) :

【0146】

【化62】



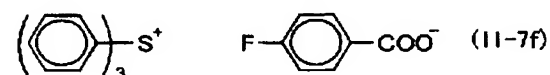
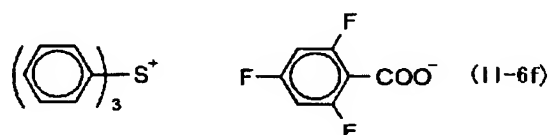
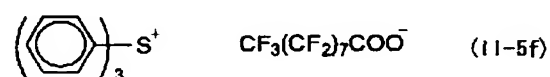
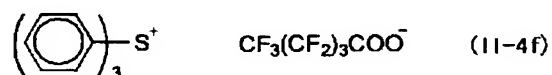
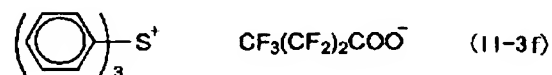
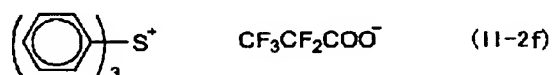
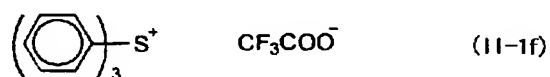
【0147】

一般式 (II') で表される光酸発生剤の具体例 (II-1f) ~ (II-13f)

:

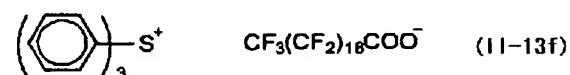
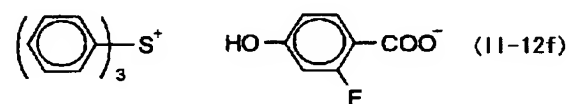
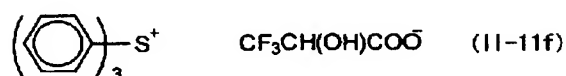
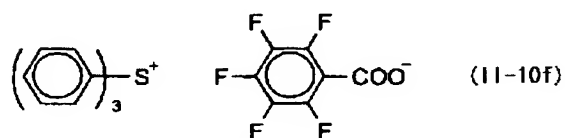
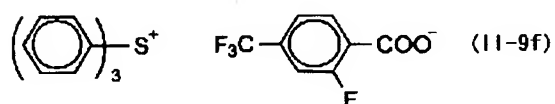
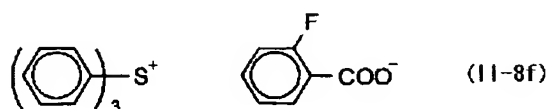
【0148】

## 【化 6 3】



## 【 0 1 4 9 】

## 【化 6 4】



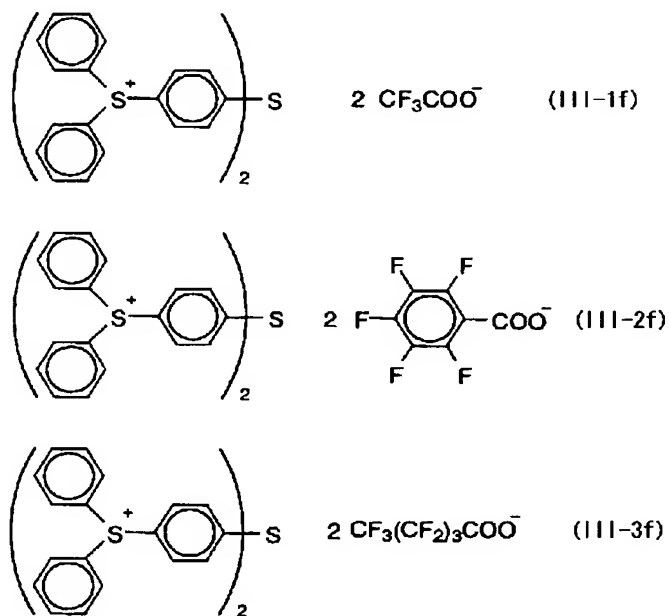
## 【0150】

一般式 (III') で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-3f)

:

## 【0151】

## 【化65】



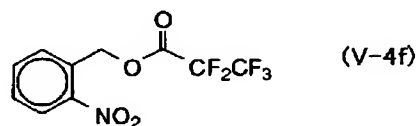
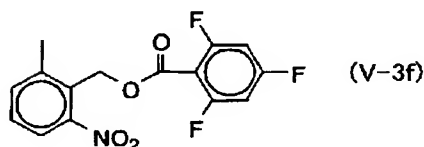
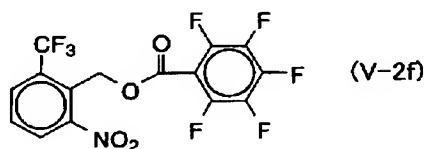
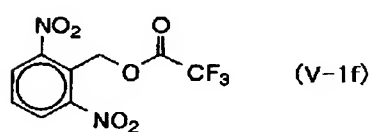
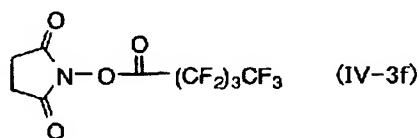
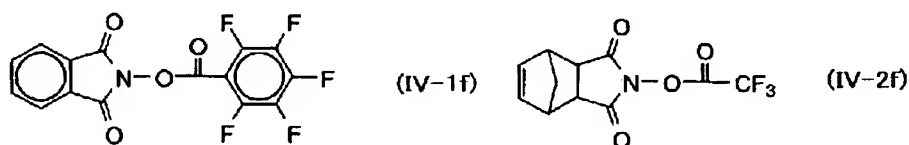
## 【0152】

その他の光酸発生剤の具体例 (IV-1f) ~ (V-4f) :

## 【0153】



## 【化 6 6】



## 【0154】

上記一般式 (I') で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。

一般式 (II')、一般式 (III') で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換または無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換または無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることが

できる。

#### 【0155】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995）の747～752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である（Scheme-1に例を示した）。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

#### 【0156】

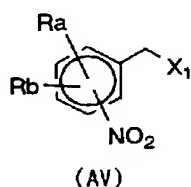
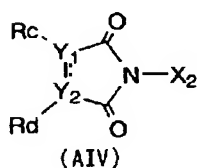
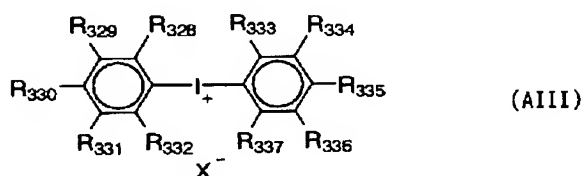
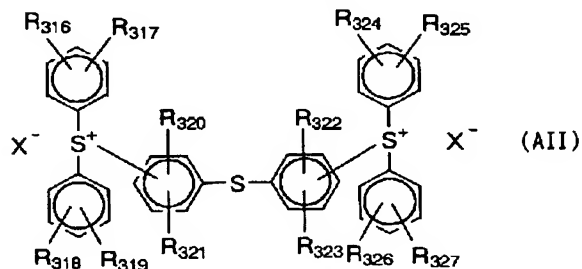
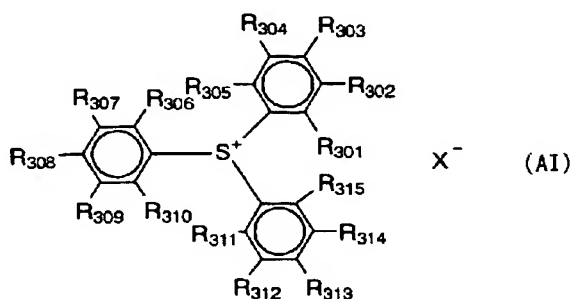
〔d〕 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物およびアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

#### 【0157】

例えば、下記一般式（A I）～（A V）で示される化合物を挙げることができる。

#### 【0158】

## 【化 67】



## 【0159】

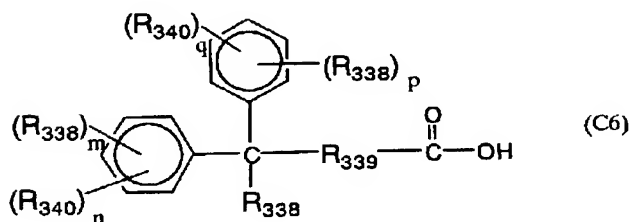
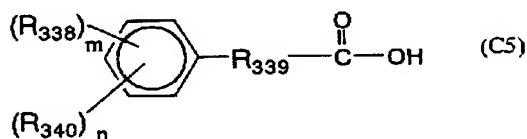
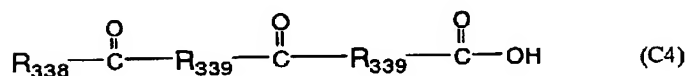
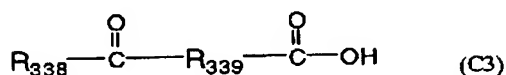
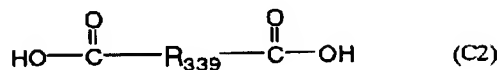
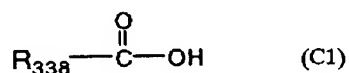
上記式において、R301～R337は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R<sub>0</sub>基を表す。R<sub>0</sub>は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。

上記式(AV)中のRa、Rbは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。また、上記式(AIV)中のRc、Rdは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基またはアリール基を表す。RcとRdとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は、炭素原子を表し、Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>結

合は、単結合でも 2 重結合でもよい。上記 X- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

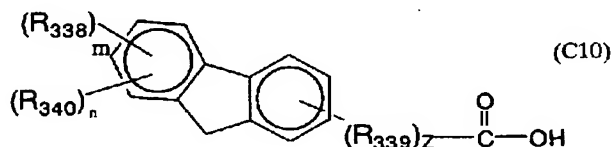
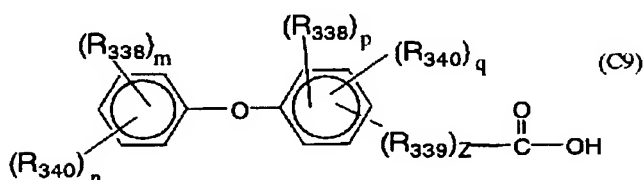
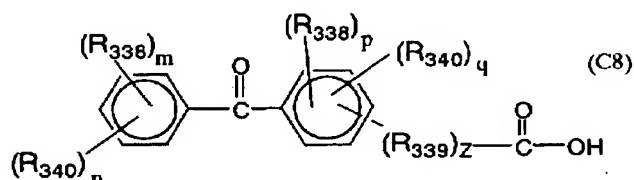
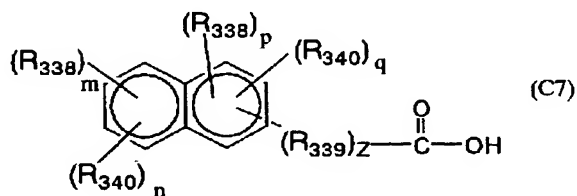
【0160】

【化 68】



【0161】

## 【化 6 9】



## 【0162】

上記式中、 $R_{338}$ は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

## 【0163】

R 339は、単結合あるいは、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数 2 ~ 2 0 のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R 338、R 339は相互に同一でも異なってもよい。

【 0 1 6 4 】

R 340は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R 340は相互に同一でも異なってもよい。m、n、p および q は各々独立に、0 ~ 3 の整数で、 $m + n \leq 5$ 、 $p + q \leq 5$ である。z は 0 または 1 である。

【 0 1 6 5 】

前記一般式 (A I) ~ (A V) における、R 301 ~ R 337、R a、R b、R c、R d、R 0における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数 3 ~ 8 個のものが挙げられる。

R 301 ~ R 337、R a、R bのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数 1 ~ 4 個のものが挙げられる。

R 301 ~ R 337、R a、R b、R c、R dのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R 0、R c、R dのアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 1 4 個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数 6 ~ 1 0 個のアリール基、炭

素数 2～6 個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

#### 【0166】

R<sub>c</sub> と R<sub>d</sub> とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

#### 【0167】

本発明で使用され得る一般式 (A I) ～ (A I I I) で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン X<sup>-</sup> として、上記式 (C 1) ～ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 (—COOH) がアニオン (—COO<sup>-</sup>) となったものを含む。

本発明で使用される一般式 (A I V) ～ (A V) で表される化合物は、置換基 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> として、上記式 (C 1) ～ (C 10) で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも 1 種の化合物のカルボキシ基 (—COOH) がエステル基 (—COO—) となった置換基を含む。

#### 【0168】

R<sub>338</sub> における、炭素数 1～30 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エチニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。

炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフ

チル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

### 【0169】

R<sub>339</sub>における、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

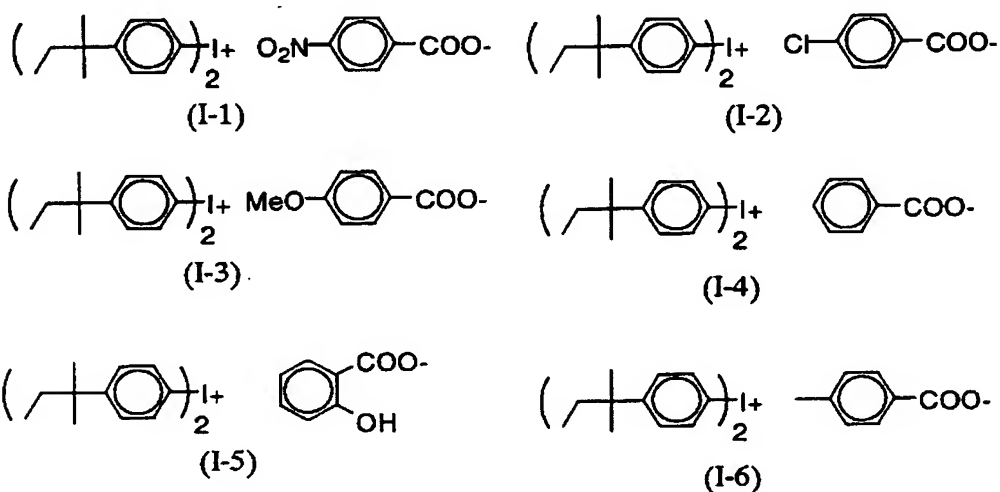
炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

### 【0170】

具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0171】

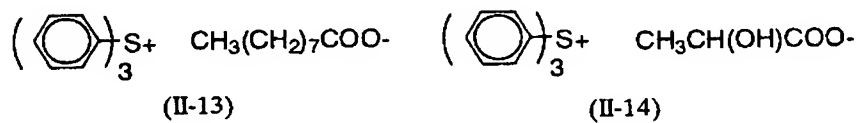
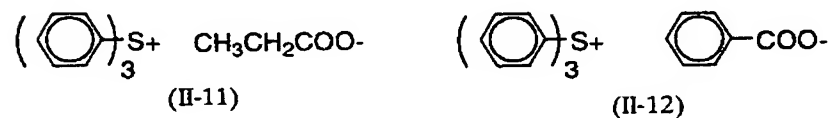
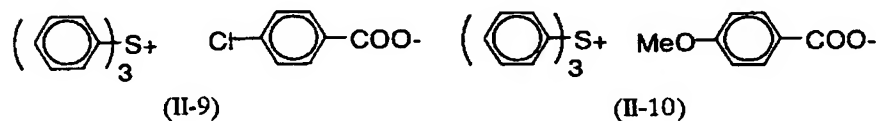
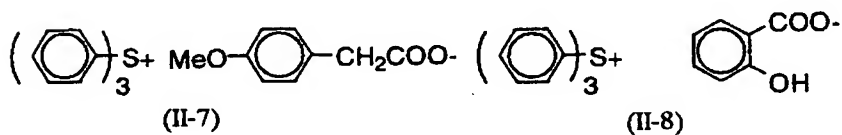
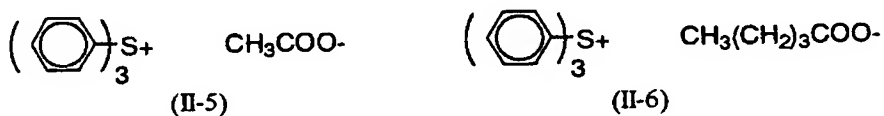
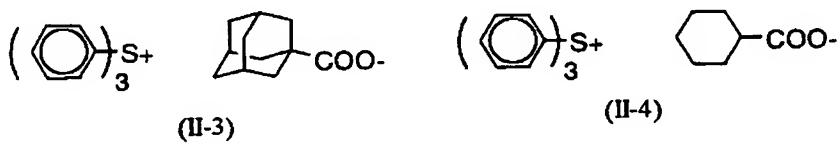
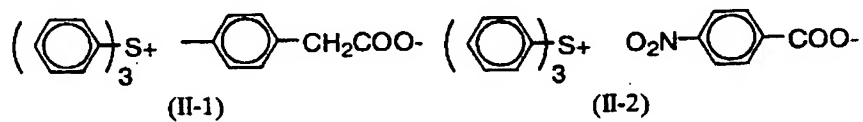
#### 【化70】



### 【0172】

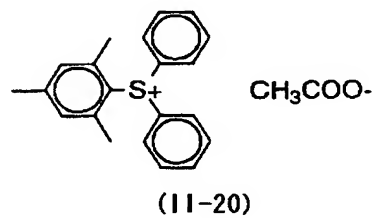
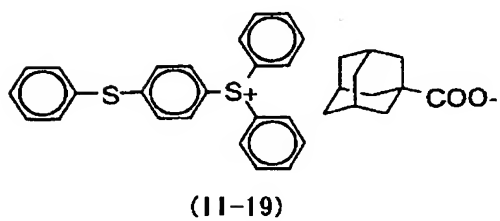
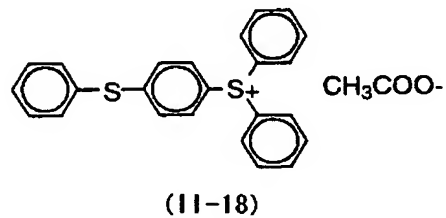
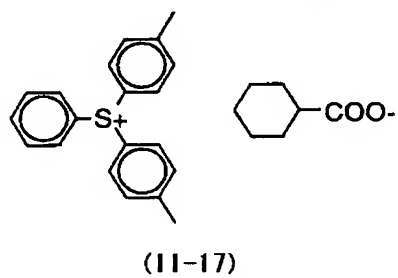
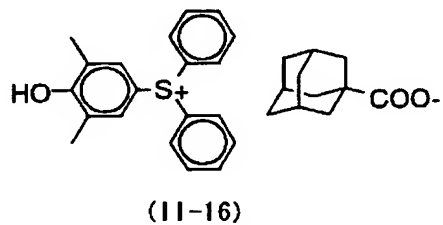
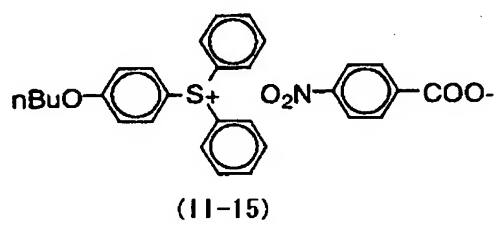


## 【化 7 1】



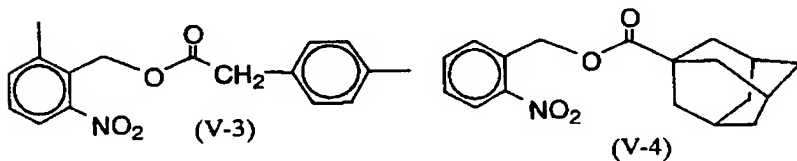
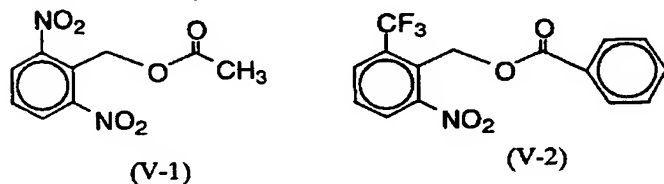
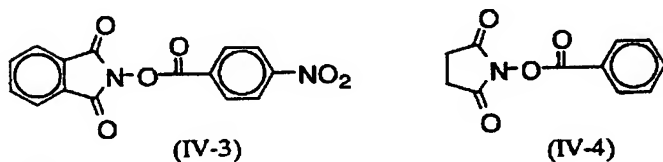
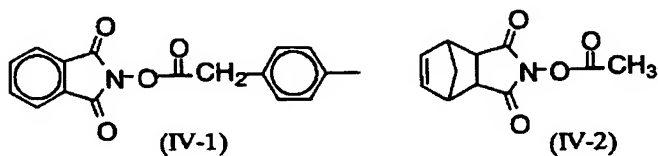
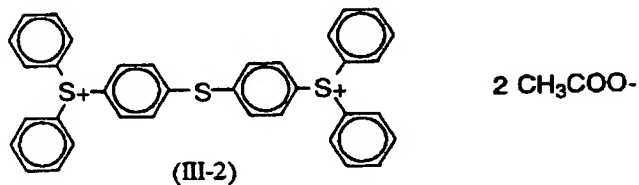
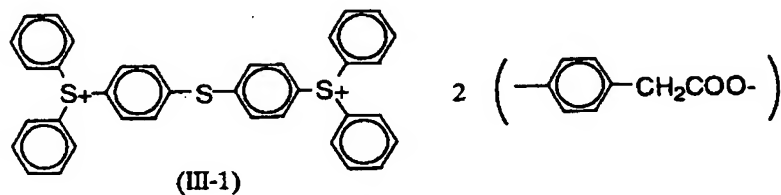
## 【 0 1 7 3 】

## 【化 7 2】



## 【 0 1 7 4 】

## 【化 7 3】



## 【0175】

上記光酸発生剤、すなわち一般式 (A I)、一般式 (A II)、一般式 (A III) で表される化合物は、米国特許第 3, 734, 928 号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307 (1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222 (1990), J. Radiat. Curing, vol. 5 (1), 2 (1978) に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式 (A I V)、一般式 (A V) で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカル

ボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

#### 【0176】

B1成分とB2成分の添加量の質量比は、通常1/1～50/1、好ましくは1/1～10/1、特に好ましくは2/1～5/1である。

B1成分とB2成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5～20質量%、好ましくは0.75～15質量%、より好ましくは1～10質量%の範囲である。

B1成分およびB2成分は各々複数種含有してもよい。

#### 【0177】

##### [3] 溶剤 (C成分)

本発明の組成物は、好ましくは上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、1-メトキシ-2-プロパノール（プロピレングリコールモノメチルエーテル）、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1-メトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。これらの溶剤は、単独あるいは混合して使用される。混合して使用する場合、1-メトキシ-2-プロパノールアセテートを含むもの、または1-メトキシ-2-プロパノールを含むものが好ましい。

#### 【0178】

##### [4] 界面活性剤 (D成分)

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に (D) フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物が上記 (D) 界面活性剤とを含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度および解像度で、密着性および現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの (D) 界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0179】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフ

フルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレートおよび／または（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体は 2 元共重合体ばかりでなく、異なる 2 種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる 2 種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）などを同時に共重合した 3 元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（またはメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（またはメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

。

## 【0180】

(D) 界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

## 【0181】

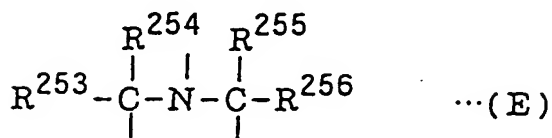
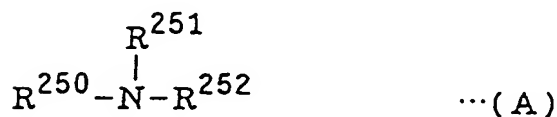
## [5] 酸拡散抑制剤 (E)

本発明の組成物には、活性光線または放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線または放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

## 【0182】

## 【化74】



## 【0183】

ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup> および R<sup>252</sup> は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～20 個のアルキル基、炭素数 1～20 個のアミノアルキル基、炭素数 1～20 個のヒドロキシアルキル基または炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R<sup>251</sup>と R<sup>252</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。

R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup> および R<sup>256</sup> は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

#### 【0184】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

#### 【0185】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメ



チルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

#### 【0186】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

#### 【0187】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

#### 【0188】

##### [6] 非ポリマー型溶解抑止剤(X)

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに非ポリマー型溶解抑止剤を含有することが特に好ましい。ここで、非ポリマー型溶解抑止剤とは、3000以下の分子量を有する化合物に少なくとも2つ以上の酸分解性基が存在し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物のことである。特に、母核中にフッ素原子が置換しているのが透明性の観点から好ましい。

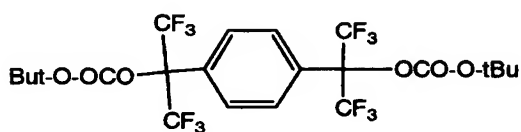
添加量は、組成物中のポリマーに対して 3～50 質量%が好ましく、より好ましくは 5～40 質量%、さらに好ましくは 7～30 質量%である。(X) 成分を添加することにより感度、コントラストがさらに向上する。

【0189】

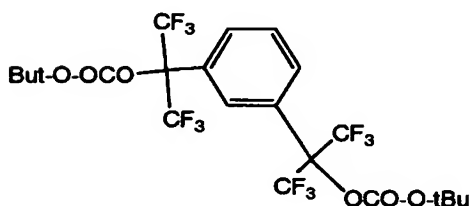
以下に、(X) 成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0190】

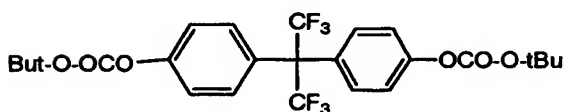
【化75】



(X-1)



(X-2)



(X-3)

【0191】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、次に活性光線または放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

## 【0192】

本発明のポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、更に好ましくは0.5～10質量%である。

アルカリ現像液のPHは、通常10.0～15.0、好ましくは10.5～14.5、更に好ましくは11.0から14.0である。

## 【0193】

## 【実施例】

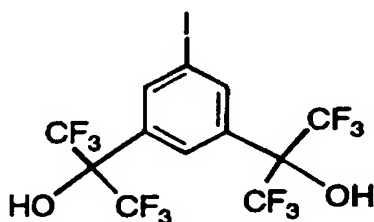
以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

## 【0194】

## 【合成例】

(1) 中間体(M-1)の合成

## 【化 76】

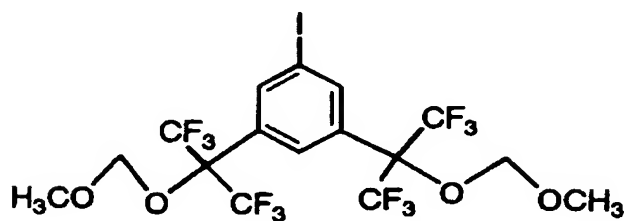


発煙硫酸 60 g とヨウ素 55.84 g (0.22 mol) を混合し、60℃に加熱して攪拌しながら 1,3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン 82.03 g (0.2 mol) を 1 時間かけて滴下した。滴下後さらに 3 時間攪拌して水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウム 30 g を用いて脱水し、溶媒を留去した。その後シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体 (M-1) を 50.71 g 得た (収率 43%)。

## 【0195】

(2) 中間体 (M-2) の合成

## 【化 77】



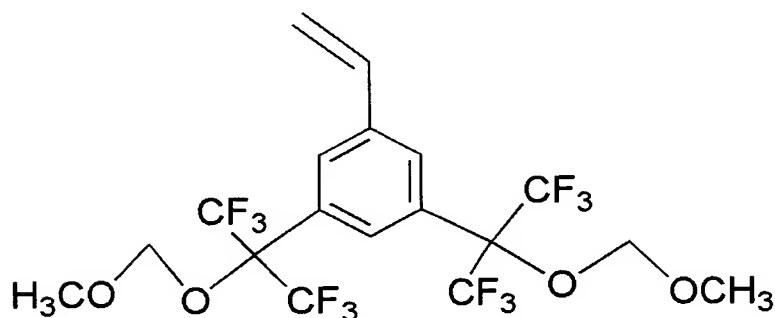
中間体 (M-1) 53.61 g (0.1 mol) を N,N-ジメチルアセトアミド 80 g に溶解させ、水酸化ナトリウム 4.4 g (0.11 mol) とクロロメチル-メチルエーテル 19.32 g (0.24 mol) を加えて 100℃に加熱し、3 時間攪拌した。室温まで戻した後、0.1 N の HCl 水溶液で中和し、酢酸エチル-水で洗浄、抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウム 20 g を用いて脱水し、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精

製し、中間体 (M-2) を 48.68 g 得た (収率 78%)。

【0196】

(3) モノマー (A) の合成 (1)

【化78】

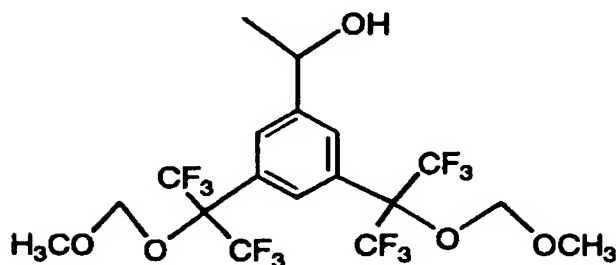


中間体 (M-2) 31.2 g (0.05 mol) を脱水テトラヒドロフラン 50 g に溶解させ、系中を窒素置換した。中間体 (M-2) に対しそれぞれ 5 モル%、10 モル% のニッケル (II) クロリド、トリフェニルホスフィンを加えて攪拌し、さらにビニルマグネシウムブロミド (1.0 M テトラヒドロフラン溶液) を 50 ml 加え、60℃ に加熱して 4 時間攪拌した。室温まで戻した後、酢酸エチル-水で洗浄、抽出を行った。有機層を無水硫酸ナトリウム 20 g を用いて脱水し、溶媒を留去した後、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、モノマー (A) を 17.30 g 得た (収率 66%)。

【0197】

(4) 中間体 (M-3) の合成

【化79】



乾燥済みの反応容器にマグネシウム (削り状) 1.22 g (0.05 mol)

を加え、系中を窒素置換した。1, 2-ジブロモエタンを 20 mg 添加してよく攪拌した後、中間体 (M-2) 31.2 g (0.05 mol) と脱水テトラヒドロフラン 50 g を徐々に滴下した。滴下後、発熱がなくなるまで攪拌した。その後アセトアルデヒド 6.60 g (0.15 mol) の脱水テトラヒドロフラン 20 g 溶液を加え、2 時間攪拌した。その後飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて中和し、酢酸エチル-水で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウム 10 g を用いて脱水し、溶媒を留去して中間体 (M-3) を 20.61 g 得た (収率 76%)。

#### 【0198】

##### (5) モノマー A の合成 (2)

中間体 (M-3) 20.61 g (0.03 mol) をテトラヒドロフラン 20 g に溶解させ、p-トルエンスルホン酸クロリド 5.72 g (0.03 mol) のテトラヒドロフラン 15 g 溶液とトリエチルアミン 4.05 g (0.04 mol) を滴下した。滴下後 2 時間攪拌した後、p-メトキシフェノール 0.1 g と 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー-7-エン (DBU) 9.13 g (0.06 mol) を加えて 65℃ に加熱して 1 時間攪拌した。その後 0.1 N の HCl 水溶液で中和し、塩をろ過した後酢酸エチル-水で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウム 10 g を用いて脱水し、溶媒を留去してモノマー (A) を 8.97 g 得た (収率 57%)。

#### 【0199】

##### (6) モノマー (B) の合成

モノマー (A) 15.73 g (0.03 mol) をテトラヒドロフラン/メタノール/0.1 N HCl 水溶液 (2/2/1wt) 溶液 40 g に溶解させ、室温で 1 時間攪拌した。その後水酸化ナトリウム水溶液で中和し、酢酸エチル-水で抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウム 20 g を用いて脱水し、溶媒を留去してモノマー (B) を 12.17 g 得た (収率 93%)。

#### 【0200】

##### (7) ポリマー (A-1) の合成

モノマー (A) 43.62 g (0.1 mol) と  $\alpha$ -トリフルオロメチル-3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルエステル 17.23 g (0.0563 mol) をテト

ラヒドロフラン70 gに溶解し、反応系中を窒素置換した後、重合開始剤V-65 (和光純薬工業製)を1.16グラム(0.156 mol)を添加し、反応系中に窒素を流しながら65℃で8時間加熱した。その後室温まで冷却し、反応溶液をヘキサン1.5 L中に滴下した。ろ過により粉体を取り出して100℃で減圧乾燥し、41.38グラムの粉体を得た(収率68%)。得られた粉体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による重量平均分子量は10800、分散度は1.42であった。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR解析によるモノマー(A)/ $\alpha$ -トリフルオロメチル-3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルエステルの組成比は64/36であった。

加えるモノマーを変更する以外は同様の方法で、ポリマー(A-2)～(A-11)を得た。各ポリマーのモノマー組成、組成比、分子量、分散度を表1に示す。また、使用したモノマーの構造も下に示す。

【0201】

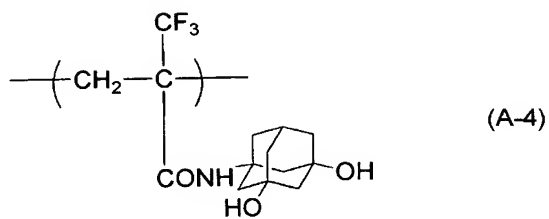
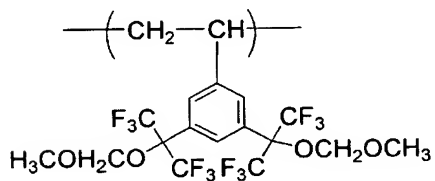
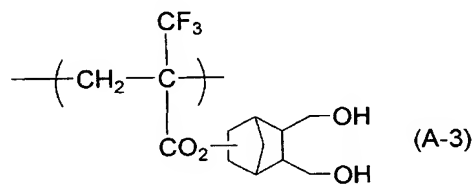
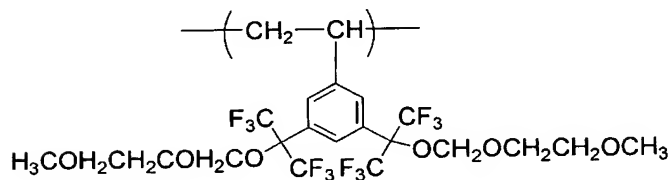
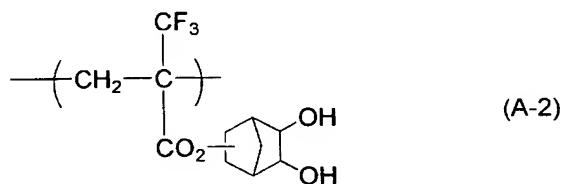
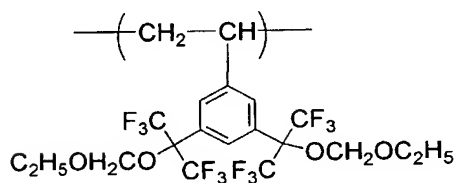
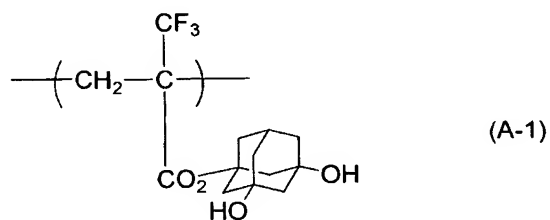
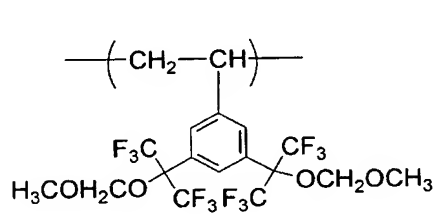
【表1】

表1

ポリマー	組成比 (下記式の左から順)	重量平均分子量	分散度
(A-1)	64/36	10800	1.42
(A-2)	65/35	11200	1.39
(A-3)	59/41	9900	1.41
(A-4)	56/44	10500	1.37
(A-5)	62/38	11600	1.39
(A-6)	77/23	10900	1.4
(A-7)	61/39	12400	1.41
(A-8)	53/26/21	11100	1.37
(A-9)	45/35/20	11500	1.42
(A-10)	52/30/18	8800	1.36
(A-11)	55/23/22	9700	1.38

【0202】

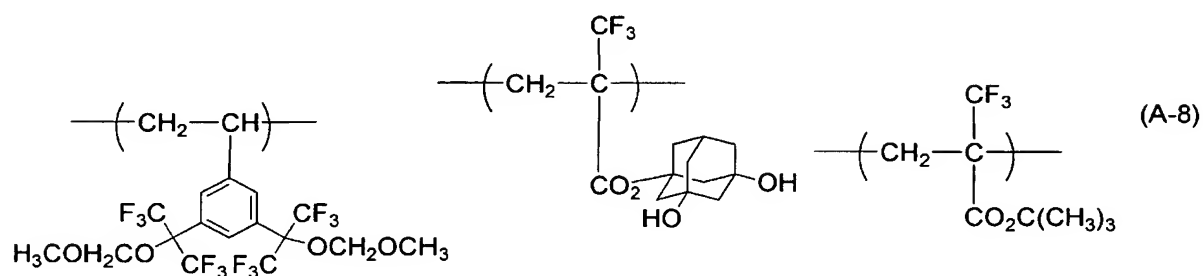
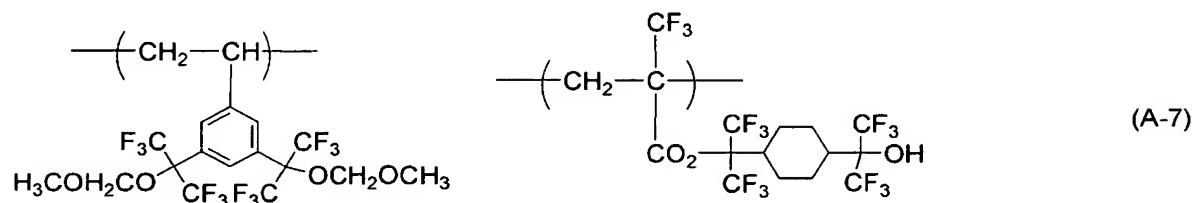
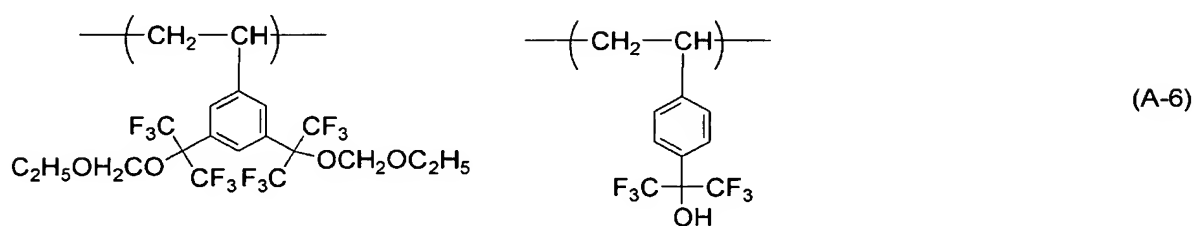
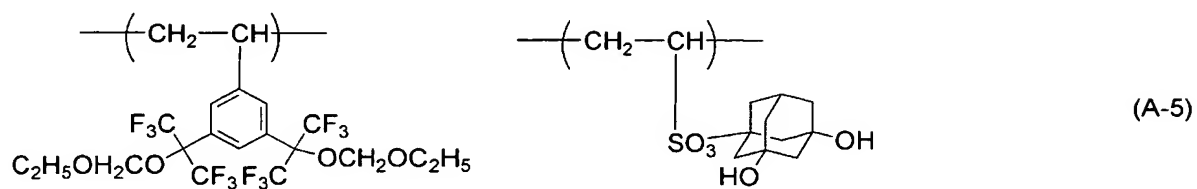
【化 80】



【0203】

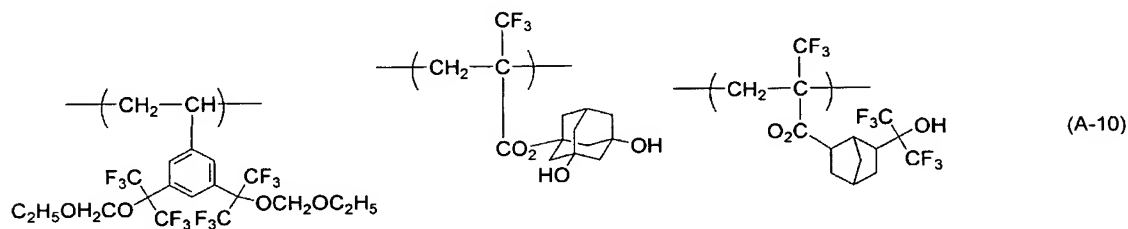
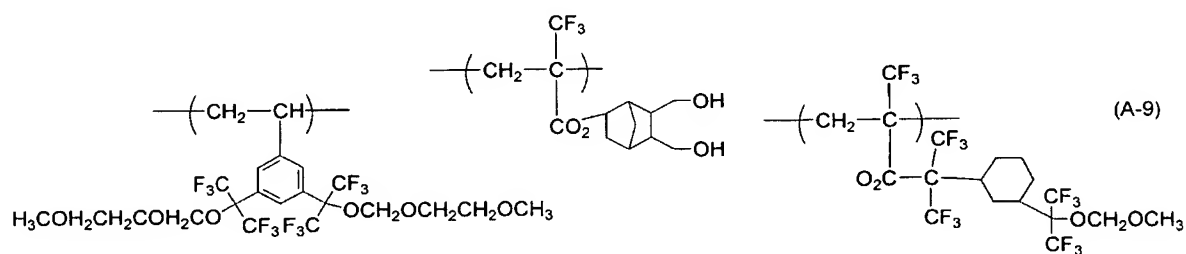


## 【化 8 1】



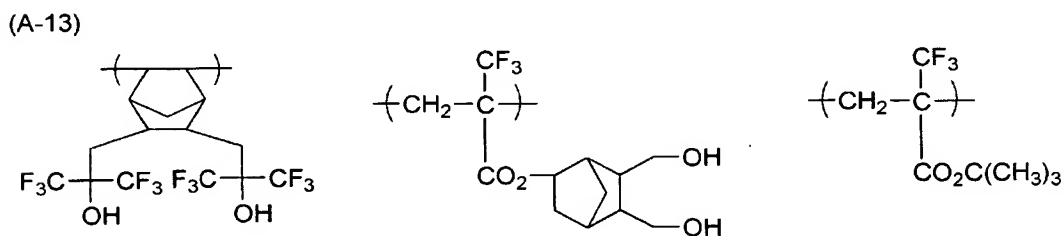
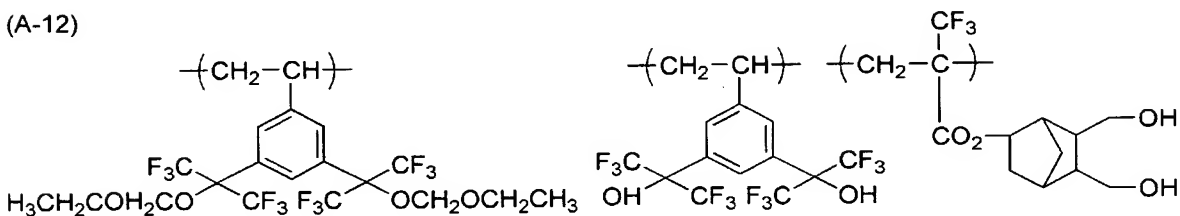
## 【 0 2 0 4 】

【化 8 2】



【 0 2 0 5】

【化 8 3】



【 0 2 0 6】

【実施例】

## 実施例 1

## &lt;透過率の測定&gt;

ポリマー(A-1)~(A-11)及び比較ポリマー(1)、(2)のそれぞれ 1.36 グラムをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25 gに溶解し、0.1  $\mu$ m のテフロンフィルターでろ過した後、スピンコーターによりフッ化カルシウムディスク上に塗布し、120℃、5分間で加熱乾燥して膜厚0.1  $\mu$ m の膜を得た。これらの塗膜をActonCAMS-507スペクトロメーターで吸収を測定し、157 nmにおける透過率を算出した。

結果を表2に示す。

【0207】

【表2】

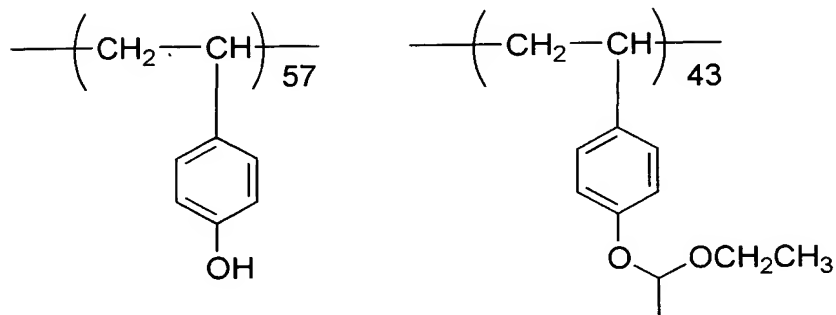
表2

ポリマー	膜厚 0.1 $\mu$ m での 157nm の透過率 (%)
(A-1)	66
(A-2)	65
(A-3)	69
(A-4)	64
(A-5)	68
(A-6)	68
(A-7)	71
(A-8)	64
(A-9)	66
(A-10)	63
(A-11)	64
(A-12)	66
(A-13)	63
比較ポリマー (1)	25
比較ポリマー (2)	24

## 【0208】

比較ポリマー (1)、重量平均分子量 8500

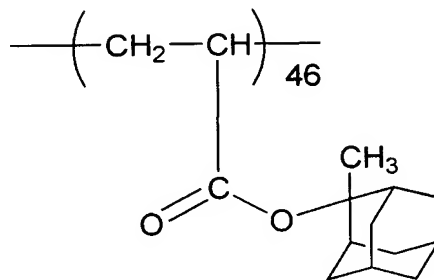
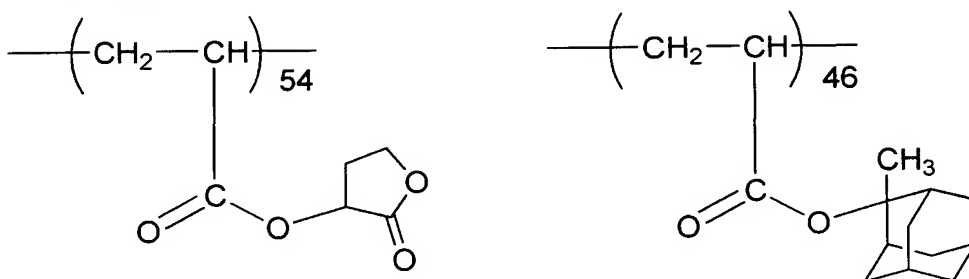
## 【化84】



## 【0209】

比較ポリマー (2)、重量平均分子量 8400

## 【化85】



## 【0210】

本発明の組成物を用いた塗膜の透過率は157nmに十分な透明性を有することがわかる。

## 【0211】

## &lt;膜厚均一性の評価&gt;

樹脂 (A-1) ~ (A-11) 及び比較ポリマー (3) のそれぞれ1.2グラムとトリフェニルスルホニウムのノナフルオロブタンスルホネート塩0.06グラムをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.6グラムに溶解し、0.1μmのテフロンフィルターでろ過した。

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に各感光性組成物をスピンコーターにより塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥させた後、干渉式膜厚計でウエハー内の5点の膜厚を測定し、平均膜厚0.1μmのレジスト膜を形

成させた。このとき、5点で観測された膜厚値の最大値と最小値の差を計算し、膜厚均一性の指標とした。

結果を表3に示す。

【0212】

【表3】

表3

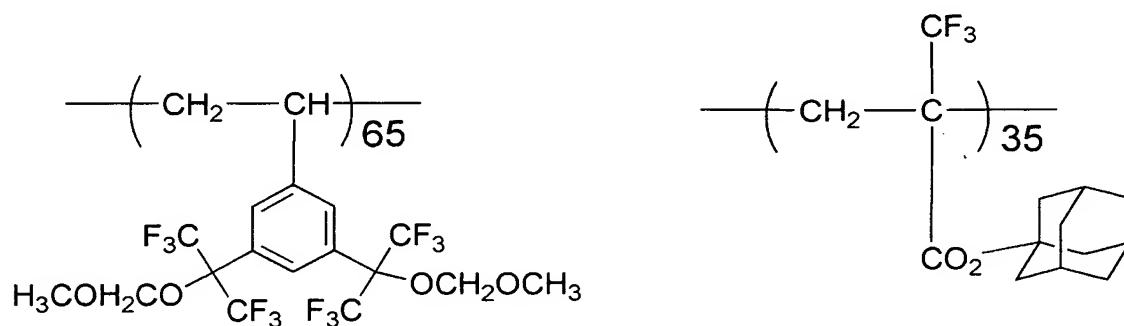
ポリマー	膜厚均一性 (nm)
(A-1)	3.4
(A-2)	3.6
(A-3)	3.5
(A-4)	3.2
(A-5)	4
(A-6)	3.8
(A-7)	3.6
(A-8)	3.1
(A-9)	3.5
(A-10)	3.7
(A-11)	3.3
(A-12)	3.5
(A-13)	3.6
比較ポリマー (3)	15.3

【0213】

比較ポリマー (3)、重量平均分子量 9700

【0214】

## 【化 86】



## 【0215】

以上の結果より、本発明の組成物を用いることで十分な均一性が得られることがわかる。

## 【0216】

## ＜ドライエッチング耐性評価＞

本発明の樹脂(A-1)～(A-11)及び比較ポリマー(3)のそれぞれ各3.2グラムをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート25gに溶解し、0.1μmのテフロンフィルターでろ過した。各試料溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥して0.5μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、エッチング装置を用い、エッチングガスをCHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>=16/4とし、圧力20ミリトル、印加パワー100mW/cm<sup>3</sup>の条件でエッチング処理した。これらレジストの膜厚変化からレジスト膜のエッチング速度を求めた。同条件でクレゾールノボラック(m/p比=4/6、重量平均分子量5000)を使用した場合のエッチング速度との比(実施例または比較例の膜のエッチング速度/上記クレゾールノボラック膜のエッチング速度)を算出した。また、得られたサンプルの断面および表面を観察し、以下のように評価した。

○：レジスト表面の凸凹がほとんど観察されない

△：レジスト表面に若干の凸凹が見られる

×：レジスト表面の凸凹が顕著に見られる

結果を表4に示す。

## 【0217】

【表 4】

表4

ポリマー	エッチング速度比	エッチング後表面
A-1	1.17	○
A-2	1.13	○
A-3	1.14	○
A-4	1.17	○
A-5	1.15	○
A-6	1.14	○
A-7	1.12	○
A-8	1.14	○
A-9	1.16	○
A-10	1.13	○
A-11	1.15	○
A-12	1.19	○
A-13	1.20	○
比較ポリマー (3)	1.48	×

## 【0218】

上記結果から、本発明の組成物を用いた塗膜は良好なドライエッチング耐性を示し、エッチング後の膜の表面形状も良好なことが分かる。

## 【0219】

## ＜画像評価＞

下記表5に示すポリマー：1.2g、酸発生剤：0.030g、界面活性剤：ポリマー溶液に対し100ppm、有機塩基性化合物：0.0012g、非ポリマー型溶解抑止剤：0.24gを溶剤19.6gに溶解したポリマー溶液を0.1μmのテフロンフィルターで濾過しポジ型レジスト液を調製した。

## 【0220】

【表 5】

表 5

	樹脂	酸発生剤 (質量比)	溶剤 (質量比)	非ポリマー 型溶解抑止	塩基性 化合物	界面 活性剤
実施例	1 (A-1)	(VII-1)	S-2	—	N-3	W-1
	2 (A-2)	(VII-1)/(PAG4-4) 95/5	S-2	—	N-2	W-1
	3 (A-3)	(VII-4)	S-2/S-3 (80/20)	—	N-1	W-2
	4 (A-4)	(VII-14)	S-2	(X-1)	N-2	W-1
	5 (A-5)	(VII-1)/(PAG4-1) 95/5	S-2/S-1 (80/20)	—	N-2	W-2
	6 (A-6)	(VII-4)	S-2	(X-2)	N-3	W-2
	7 (A-7)	(VII-4)/(II-4f) (90/10)	S-2	—	N-2	W-1
	8 (A-8)	(VII-14)	S-2	—	N-1	W-2
	9 (A-9)	(VII-4)/(PAG4-34) (95/5)	S-2/S-3 (80/20)	—	N-3	W-1
	10 (A-10)	(VII-1)/(I-3f) 95/5	S-2	—	N-1	W-1
	11 (A-10)	(PAG4-4)	S-2	(X-3)	N-2	W-2
	12 (A-12)	(VII-1)	S-2	—	N-3	W-1
	13 (A-13)	(VII-4)	S-2/S-3 (80/20)	—	N-1	W-2
比較例	1 比較樹脂 (3)	(VII-1)	S-2	—	N-3	W-1
	2 比較樹脂 (4)	(VII-1)	S-2	—	N-3	W-1

## 【0221】

N-1: ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン

N-3: 1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン

W-1: メガファック F176 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W-2: メガファック R08 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

S-1: 乳酸メチル

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテル

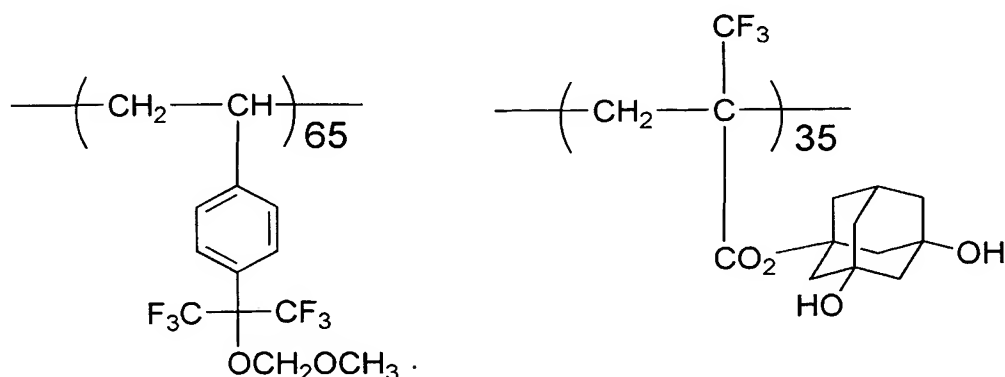
## 【0222】

比較ポリマー (4)、重量平均分子量 10100

## 【0223】



## 【化 87】



## 【0224】

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピコートを利用して反射防止膜 (DUV42-6 BrewerScience, Inc. 製) を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、KrFマイクロステッパを用いラインアンドスペース用マスク (ライン幅150nm、ライン/スペース=1:1) を使用してパターン露光し、露光後すぐに130℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間純粋にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法でレジスト性能を評価した。結果を表6に示す。

## 【0225】

## 〔ラインエッジラフネス〕

ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM ((株) 日立製作所製S-8840) により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

## 〔スカムの発生〕

線幅150nmのレジストパターンにおける現像残さ (スカム) の残り具合で評価し、残さが観察されなかったものをA、残さが若干観察されたものをB、残さが多く観察されたものをCとして評価した。

【0226】

【表6】

表6

	ラインエッジラフネス (nm)	スカム
実施例 1	10.3	A
2	10.1	A
3	10.6	A
4	10.4	A
5	10.2	A
6	10.3	A
7	10.7	A
8	10.6	A
9	10.1	A
10	10.2	A
11	10.5	A
12	10.3	A
13	10.4	A
比較例 1	16.7	C
2	14.3	C

【0227】

上記の結果より、本発明の組成物は、ラインエッジラフネス及び現像性能が良好であることが判る。

【0228】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型レジスト組成物は、十分な透過性を示し、塗布均一性、耐ドライエッチング性、ラインエッジラフネス及び現像性能に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1 6 0 n m以下、具体的にはF<sub>2</sub>エキシマレーザー光（1 5 7 n m）の光源使用時に十分な透過性を示し、塗布均一性、耐ドライエッチング性、ラインエッジラフネス及び現像性能に優れたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を含有する、酸によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂

（B） 活性光線または放射線の作用により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 6 7 0 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社